Über die Viscosität der Milch, des Mehles und der Eierteigwaren, sowie über ein titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt a. M.

vorgelegt von

Otto Heuser

aus Herzogenrath (Rhld.)

Frankfurt a. M. 1938

Dissertationsdruckerei F. W. Kalbfleisch, Gelnhausen

1. Gutachter: Dr. phil. habil. R. Strohecker

2. Gutachter: Professor Dr. H. Dieterle

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Dezember 1937.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern.

INHALTS-VERZEICHNIS.

Seite

A. Ueber die Viscosität der Milch 5
I. Bisherige Untersuchungen über die Viscosität der Milch . 5
II. Ausführung neuer Messungen 6
a) Untersuchungen an Markenrohmilch . . . 6
b) Untersuchungen an gewässerter Rohmilch . . 10
c) Untersuchungen an pasteurisierter Milch . . . 12
1. Pasteurisierung von Mischmilch 12
2. Pasteurisierung von Einzelrohmilch . . . 15
d) Untersuchungen an gesäuerter Rohmilch . . . 16
e) Teilergebnisse 18

B. Ueber die Viscosität des Filtrates von wässerigen, salzsauren oder alkoholisch-salzsauren Auszügen aus Mehl und Teigwaren . 19
I. Bisherige Messungen über die Viscosität der Mehle . . 19
II. Neue Versuche bei Mehl und Versuche bei Teigwaren . 20
a) Versuche in wässeriger Lösung 20
1. Untersuchungen an Mehl 20
2. Untersuchungen an Teigwaren 22
3. Teilergebnisse 27
b) Versuche in wässerig-salzsaurer Lösung . . . 27
Teilergebnisse 30
c) Versuche in alkoholisch-salzsaurer Lösung . . 30
Teilergebnisse 32

C. Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren durch ein titrimetrisches Verfahren 33
I. Bisherige Verfahren zur Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren 33
II. Ausarbeitung neuer Verfahren 34
a) Versuche mit wässeriger Salzsäure . . . 34
b) Versuche mit alkoholischer Salzsäure . . . 36
Teilergebnisse 42
c) Versuche mit m/10 alkoholischer Lösung von Sulfosalicylsäure 44
Teilergebnisse 50

D. Zusammenfassung 51

Literatur-Verzeichnis 53

A. Über die Viscosität der Milch

I. Bisherige Untersuchungen über die Viscosität der Milch.

Die Viscosität, Zähflüssigkeit oder innere Reibung der Milch wurde schon häufiger untersucht, und erst in letzter Zeit wurde von rumänischen Forschern wiederum der Vorschlag gemacht, die Viscosität bei der Beurteilung der Milch heranzuziehen. Der erste, der sich eingehender mit der Viscosität der Milch befaßte, dürfte wohl F. Soxhlet (1) gewesen sein, der Versuche über Viscosität der Milch und des Wassers anstellte; er kam zu dem Ergebnis, daß die Milch eine höhere Viscosität besitze als das Wasser. Aus der Fülle der Arbeiten über die Zähflüssigkeit der Milch, die B. Kobler (2) anführt, möchte ich nur einige hervorheben, die sich mit den Veränderungen befassen, die die Viscosität unter gewissen Bedingungen erfährt. A. Gutzeit (3) beobachtete, daß der Zusatz von Lab die Viscosität bis zum Eintritt der Gerinnung erhöhe. R. Woll (4) befaßte sich mit der Untersuchung der pasteurisierten Milch und stellte fest, daß die Viscosität von Milch und Rahm nach der Sterilisation und Pasteurisierung gesteigert wurde; er führte diese Veränderungen auf Versuchsstörung durch koaguliertes Eiweiß zurück. A. Steiner (5) machte die gleiche Beobachtung, nur mit der Einschränkung, daß die Viscosität sich nach der Pasteurisierung erhöhe, falls man das verdunstete Wasser nicht ersetze. E. Cavazzani (6) und F. Lucius (7) beschäftigten sich mit den Zusätzen, die die Viscosität beeinflussen; während ersterer feststellte, daß Sodalösung die Viscosität erhöht, befaßte sich letzterer mit dem Einfluß der Schwermetallsalze auf die Viscosität, die durch diesen Zusatz erhöht wird. F. Lucius (7) beobachtete ferner, daß die Abendmilch zähflüssiger als die Morgenmilch war, und daß ein Wasserzusatz die Viscosität herabsetze. — R. Maiocco (8), E. Oertel und B. Kobler (9) stellten Versuche an, die den Einfluß der einzelnen Milchbestandteile auf die Viscosität klarstellen sollten. Während der italienische Forscher die Viscosität auf den Fett- und Eiweißgehalt zurückführt, B. Kobler (2) Fett und Kasein für die Viscosität verantwortlich macht, stellt E. Oertel (9) fest, daß die Zu- und Abnahme der Viscosität mit der Steigerung und der Verminderung weder ihres Gehaltes an Gesamttrockensubstanz, noch an deren einzelnen Bestandteilen genau parallel verläuft. Keiner der verschiedenen Bestandteile der Trockensubstanz beeinflußt die Viscosität in solchem Maße, daß neben seiner Wirkung nicht auch die der übrigen Stoffe zur Geltung komme. Schwankungen im Fettgehalt üben einen weit geringeren Einfluß auf die Viscosität aus als Schwankungen des Proteingehaltes. Bezüglich der Anwendung des Viscosimeters stellte E. Oertel (9) fest, daß das Gerät kaum verwendbar sei, da die viscosimetrische Milchkontrolle genau die gleichen Mängel aufweisen würde, wie die Beurteilung der Milch allein nach ihrem spezifischen Gewicht (Laktodensimeterverfahren!). Mit Erfolg könne dagegen die Viscosität heran-

gezogen werden, wenn es sich um die Feststellung einer gewässerten Milch handele. R. Ripan-Tilici und C. Dragulescu (10) kommen bei ihren Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß sich aus der Dichte und der Viscosität grundlegende Rückschlüsse auf den Wässerungsgrad der Milch ziehen lassen.

II. Ausführung neuer Messungen.

Die in den vorstehenden Arbeiten ausgeführten Bestimmungen der Viscosität wurden mit den verschiedensten Viscosimetern ausgeführt; die größte Verwendung fand wohl das Ostwaldsche Viscosimeter. Da die im allgemeinen verwandten Viscosimeter den modernsten Ansprüchen, insbesondere auf den Grad der Genauigkeit bezogen, nicht genügen, wurde bei nachstehender Arbeit das von der Physikal.-Technischen Reichsanstalt begutachtete Viscosimeter nach Höppler der Firma Gebr. Haake, Dresden, verwandt. Es handelt sich bei diesem Apparat um ein Kugelfallviscosimeter, dessen große Genauigkeit und vielseitige Verwendungsmöglichkeit schon erprobt wurden. E. Schrader (11) bestätigte die Brauchbarkeit dieses Viscosimeters für die pharmazeutische Praxis, während A. Lüers (12) sich mit den Verwendungsmöglichkeiten des Viscosimeters für den Brauereibetrieb auseinandersetzte. Die von den erwähnten Forschern hervorgehobene sehr große Genauigkeit des Höpplerschen Viscosimeters konnte auch durch meine Arbeit bestätigt werden, zudem die genaue Einhaltung der Temperatur durch den Ultrathermostaten nach Höppler garantiert wurde. Ich hielt mich bei der Angabe der Zähigkeitsgröße an die internationale Einheit: 1 cp (Centipoise). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 20,0° C $\pm$ 0,02° durchgeführt. Die in der Arbeit angegebenen Zähigkeitsgrade sind also in cp ausgedrückt und können gegebenenfalls nach der von Höppler angegebenen Tabelle in Engler-Grade umgerechnet werden.

Nachfolgende Arbeit sollte der Klärung der Viscositätsverhältnisse bei der Milch dienen, da sich bei den angeführten Arbeiten oft Widersprüche zeigten, deren Klärung ich mir zu Ziel gesetzt hatte. Ich befaßte mich also zunächst mit der Untersuchung der Marken-Rohmilch und Einzel-Rohmilch, sowie deren Verhalten bei Wasserzusatz; weiterhin mit der Untersuchung von pasteurisierter Milch und zuletzt von gesäuerter Rohmilch.

a) Untersuchung der Marken-Rohmilch.

Die tiefgekühlte Markenrohmilch wurde einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen, und dann nach kräftigem Durchschütteln dem gewohnten Untersuchungsverfahren unterworfen, d. h. es wurde das spezifische Gewicht, der Fettgehalt, der Säuregrad und die Refraktion des Serums bestimmt.

Eine Hauptschwierigkeit boten zu Beginn der Arbeit die im Inneren des Meßrohres im Laufe der Messung von der Milch abgeschiedenen Gasblasen, die sich unter der Fallkugel sammelten. Diese Gasbläschen, die äußerst schwer zu entfernen waren, übten einen ganz erheblichen Einfluß

auf die Größe der Viscosität aus. Durch Erwärmen der Milch auf 20° C auf dem Wasserbade und nachfolgendes Durchgießen durch völlig saubere Gaze (Watte war nicht geeignet, da die hindurchfließende Milch kleine Faserteilchen mitriß) wurde die Milch entgast und damit diese Schwierigkeit behoben. Diese Behandlung der Milch verursachte keinerlei Veränderung der Viscosität bezw. der Zusammensetzung der zu untersuchenden Milch. Die eingefüllte Milch wurde unter häufigem Drehen des Viscosimeters eine halbe Stunde auf einer Temperatur von 20° C gehalten, damit sie vollkommen durchtemperiert war. Die Fallzeiten von fünf aufeinanderfolgenden Messungen, die nur ganz geringe Abweichungen von einander zeigen durften, wurden addiert und deren Mittel der Berechnung der Viscosität zugrunde gelegt. Es mußte peinlichst darauf geachtet werden, daß keine Aufrahmung der Milch eintrat, was durch häufiges Drehen des Viscosimeters vermieden wurde. Aus der ermittelten Fallzeit, dem spezifischen Gewicht der Milch, der Kugelkonstanten und dem spezifischen Gewichte der zur Messung verwandten Kugel wurde sodann die Viscosität nach folgender Formel berechnet:

$$y = Fx \cdot (sk - sf) \cdot k .$$

Hierbei bedeutet

y : die absolute Zähigkeit in Centipoise ausgedrückt,
Fx: die Fallzeit der Kugel in sec.,
sk : das spezifische Gewicht der Kugel,
sf : das spezifische Gewicht der Flüssigkeit,
k : die Kugelkonstante, die in unserem Falle bei der zur Untersuchung verwandten Kugel = 0,008565 betrug.

Um eine möglichst genaue Messung der Durchlaufzeit der Kugel durchzuführen, wurde eine Präzisionsstoppuhr verwandt, die eine Messung der Zehntelsekunden auf das Genaueste zuließ. Die Behandlung der Apparatur erfolgte nach der von der Fabrik angegebenen Gebrauchsanweisung.

Wie aus nachfolgender Tabelle 1 beim Vergleichen der einzelnen Viscositätswerte hervorgeht, verläuft die Viscosität weder parallel mit dem Fettgehalt noch mit dem Gehalt an Trockensubstanz bzw. fettfreier Trockensubstanz. Das spezifische Gewicht dürfte auch nicht ausschlaggebend für die Viscosität sein, denn das spezifische Gewicht der Milch Nr. 5 mit 1,0325, und der Nr. 9 mit 1,0323 ließe ja, wenn die Viscosität eine Funktion des spezifischen Gewichtes allein wäre, auf eine entsprechend große Zähflüssigkeit dieser Milchproben schließen. Dieses ist aber keineswegs der Fall, da Milch mit niedrigerem spezifischem Gewicht, wie die Tabelle zeigt, unter Umständen eine höhere Viscosität besitzen kann. Auch die Trockensubstanz, die bei der Milch Nr. 7 mit 13,06% besonders hoch liegt, müßte, falls die Trockensubstanz allein die Viscosität bedingen würde, eine deutliche Erhöhung dieser Konstante mit sich bringen. Die Viscosität dieser Milch jedoch, die 1,9838 cp beträgt, zeigt keine merkliche Steigerung der Zähigkeitskonstante, wenn auch der Fettgehalt mit 4% reichlich hoch erscheint. Die Berücksichtigung der fettfreien Trockensubstanz ergibt das gleiche Bild.

Tabelle 1.

Milch Nr.	Spezif. Gewicht	Säure-grad	% T.	% T—f	% Fett	Z. in sec.	V. i. cp.	R. d. S.
1	1,0310	7,4	11,91	8,66	3,25	168,8	2,0994	38,2
2	1,0320	6,2	12,16	8,91	3,25	198,7	2,3605	38,9
3	1,0320	6,1	12,16	8,91	3,25	184,4	2,1842	38,3
4	1,0314	5,8	12,07	8,77	3,30	166,6	1,9724	38,9
5	1,0325	6,6	12,11	9,01	3,10	161,8	1,9102	38,6
6	1,0320	6,8	12,28	8,93	3,35	166,8	1,9744	38,6
7	1,0320	6,5	13,06	9,06	4,00	171,5	1,9838	38,5
8	1,0312	6,0	11,96	8,73	3,23	163,8	1,8958	38,0
9	1,0323	7,0	12,24	8,99	3,25	166,0	1,9206	37,9
10	1,0322	6,8	12,57	9,02	3,55	169,1	1,9557	38,8
11	1,0307	6,4	11,78	8,58	3,20	163,2	1,9346	37,8
12	1,0301	6,3	12,03	8,68	3,35	167,2	1,9806	37,4
13	1,0308	6,5	11,50	8,55	2,95	166,8	1,9773	37,6
14	1,0312	6,6	11,72	8,67	3,05	163,5	1,9360	38,1
15	1,0319	6,2	11,90	8,85	3,05	161,4	1,9331	38,7
16	1,0306	6,0	12,29	8,69	3,60	172,7	2,0463	38,2
17	1,0310	6,0	12,33	8,73	3,60	168,6	1,9971	38,4
18	1,0324	6,4	12,56	9,06	3,50	169,6	2,0070	38,4
19	1,0312	6,2	11,90	8,70	3,20	168,1	1,9910	38,6
20	1,0319	6,6	11,84	8,84	3,00	160,3	1,8975	38,3
21	1,0315	6,3	12,22	8,82	3,40	166,0	1,9657	37,9
22	1,0316	6,2	12,36	8,86	3,50	160,3	1,8980	38,7

Säuregrad	=	Säuregrad nach Soxhlet-Henkel
% T	=	% Trockensubstanz
% T—f	=	% fettfreie Trockensubstanz
Z in sec.	=	Fallzeit der Kugel in Sekunden
V i. cp.	=	Viscosität i. Centipoise
R. d. S.	=	Refraktion des Serums.

Die von den früher erwähnten Forschern festgestellten Untersuchungsergebnisse konnten also bestätigt werden. Weder die Trockensubstanz (Tabelle 2), noch der Fettgehalt (Tabelle 3) oder das spezifische Gewicht (Tabelle 4) sind, jedes für sich allein betrachtet, bestimmend für die Viscosität, sondern auf sie üben diese Größen alle zusammen einen Einfluß aus.

Tabelle 2.

Viscosität, nach fallender fettfreier Trockensubstanz geordnet.

T — f	V
9,06	1,9838
9,02	1,9557
9,01	1,9102
8,99	1,9206
8,93	1,9744
8,91	2,3605
8,91	2,1842
8,86	1,8980
8,85	1,9331
8,84	1,8975
8,82	1,9657
8,77	1,9724
8,73	1,8958
8,70	1,9910

Tabelle 3.

Fettfreie Trockensubstanz, nach fallender Viscosität geordnet.

V	T — f
2,3605	8,91
2,1842	8,91
2,0994	8,66
2,0070	9,06
1,9971	8,73
1,9838	9,06
1,9724	8,77
1,9657	8,82
1,9557	9,02

Tabelle 4.

Viscosität, nach fallendem Fettgehalt geordnet.

% Fett	Spezif. Gewicht	V
4,00	1,0320	1,9830
3,60	1,0306	2,0463
3,60	1,0310	1,9971
3,55	1,0322	1,9557
3,50	1,0316	1,8980
3,40	1,0315	1,9657
3,35	1,0301	1,9806
3,35	1,0320	1,9744
3,30	1,0314	1,9724
3,25	1,0320	2,1842

Im allgemeinen läßt sich bei steigendem Gehalt an Trockensubstanz und bei hohem Fettgehalt auch eine Steigerung der Viscosität beobachten, jedoch zeigen die in den Tabellen 2, 3 und 4 aufgeführten Milchproben, daß diese Annahme nicht immer zu Recht besteht.

b) Untersuchungen an gewässerter Rohmilch.

Die wohl am häufigsten vorkommende Verfälschung der Milch ist der Wasserzusatz. Da R. Ripan-Tilici und C. Dragulescu (10) sich in ihrer Arbeit ganz eingehend mit dem Nachweis der Wässerung der Milch durch Bestimmung der Dichte und der Viscosität befassen, sollte auch in dieser Arbeit die Möglichkeit zum Nachweis einer Wässerung durch Viscositätsmessungen nachgeprüft werden, und zwar a) bei Zusatz von destilliertem Wasser, b) bei Zusatz von Leitungswasser zu den einzelnen Milchproben. Wie aus nachfolgenden Tabellen hervorgeht, war zwischen dem Zusatz von destilliertem oder Leitungswasser ein Unterschied in der Viscosität der betreffenden Milch wahrzunehmen. Die Wässerung betrug 10 und 20%.

Wie aus den Tabellen 5 und 6 hervorgeht, bedingt ein Wasserzusatz — gleich welcher Art — stets eine Abnahme der Viscosität. In den meisten Fällen konnte durch Zusatz von Leitungswasser (wahrscheinlich durch die hierin gelösten Salze) gegenüber dem destillierten Wasser bei gleicher Verdünnung eine Erhöhung der Viscosität beobachtet werden.

Tabelle 5.

Zusatz von destilliertem Wasser zur Milch.

Spezif. Gewicht	Säure-grad	% Fett	Viscosität i. cp.	A.	Viscosität i. cp.	B.	Viscosität i. cp.
1,0293	6,0	3,00	1,9865	1,0259	1,7762	1,0228	1,6098
1,0306	6,2	3,00	1,9858	1,0273	1,7270	1,0232	1,5879
1,0296	6,6	2,45	1,8177	1,0259	1,6184	1,0228	1,5860
1,0284	6,8	3,00	1,8016	1,0260	1,6715	1,0232	1,6189
1,0275	6,2	2,60	1,7196	1,0249	1,6278	1,0230	1,6109
1,0307	6,8	3,24	1,9607	1,0270	1,7989	1,0253	1,7477
1,0302	7,2	2,90	1,8975	1,0275	1,7314	1,0245	1,6340
1,0293	6,4	2,60	1,7873	1,0264	1,6567	1,0239	1,6073
1,0294	7,2	3,73	1,9888	1,0271	1,7508	1,0238	1,6420
1,0296	6,8	3,05	1,8225	1,0274	1,7385	1,0244	1,6210
1,0294	6,8	2,90	1,8038	1,0266	1,6613	1,0240	1,5692
1,0292	6,0	3,10	1,8337	1,0269	1,7310	1,0237	1,6242
1,0291	6,0	3,25	1,9121	1,0260	1,7904	1,0233	1,6522

A : spezifisches Gewicht der Milchprobe nach 10%igem Wasserzusatz (destilliertes Wasser).

B : spezifisches Gewicht der Milchprobe nach 20%igem Wasserzusatz (destilliertes Wasser).

Tabelle 6.

Zusatz von Leitungswasser zur Milch.

Spezif. Gewicht	Säure-grad	% Fett	Viscosität i. cp.	A.	Viscosität i. cp.	B.	Viscosität i. cp.
1,0293	6,0	3,00	1,9865	1,0259	1,7120	1,0231	1,6190
1,0306	6,2	3,00	1,9858	1,0273	1,7519	1,0244	1,6698
1,0296	6,6	2,45	1,8177	1,0259	1,6835	1,0230	1,5620
1,0284	6,8	3,0	1,8016	1,0260	1,7063	1,0232	1,6044
1,0275	6,2	2,60	1,7196	1,0249	1,6395	1,0230	1,5786
1,0307	6,8	3,25	1,9607	1,0278	1,8391	1,0253	1,7477
1,0302	7,2	2,90	1,8975	1,0277	1,7692	1,0247	1,6242
1,0293	6,4	2,60	1,7873	1,0264	1,6841	1,0241	1,6188
1,0294	7,2	3,75	1,9888	1,0271	1,6746	1,0244	1,6746
1,0296	6,8	3,05	1,8225	1,0274	1,7469	1,0243	1,6128
1,0294	6,8	2,90	1,8038	1,0270	1,6860	1,0242	1,5950
1,0292	6,0	3,10	1,8377	1,0270	1,7368	1,0240	1,6263
1,0291	6,0	3,25	1,9121	1,0262	1,7330	1,0234	1,6163

A : spezifisches Gewicht der Milchprobe nach 10%igem Wasserzusatz (Leitungswasser)

B : spezifisches Gewicht der Milchprobe nach 20%igem Wasserzusatz (Leitungswasser)

Wie Tabelle 5 zeigt, konnte beim Vergleichen der Viscositätswerte nach Zusatz von destilliertem und Leitungswasser auch bei destilliertem Wasser eine Zunahme der Zähflüssigkeit gegenüber nichtdestilliertem Wasser gemessen werden. Ich konnte also nur feststellen, ob überhaupt ein Wasserzusatz erfolgt war, nicht welcher Art — vorausgesetzt, daß die ursprüngliche Milchprobe zur Verfügung stand. Die Milchprobe Nr. 6 in Tabelle 6 zeigt z. B. noch nach dem Zusatz von 20% Wasser eine Viscosität von 1,7477 cp., während die nicht gewässerte Milch Nr. 5 eine ursprüngliche Viscosität von 1,7196 besitzt. Es läßt sich demnach aus der Viscosität allein nur ein ungefährer Rückschluß auf die Qualität der Milch ziehen. Die Milchprobe Nr. 6 spricht fernerhin in beiden Tabellen bei 20%igem Wasserzusatz überhaupt nicht auf die Art der Wässerung an. In beiden Fällen wird eine Viscosität von 1,7477 cp. bei gleichem spezifischem Gewicht gemessen, wobei allerdings der verhältnismäßig hohe Säuregrad von 6,8 und der Fettgehalt von 3,25% in Betracht zu ziehen ist.

Der von R. Ripan-Tilici und C. Dragulescu (10) in ihrer Arbeit geäußerten Ansicht: Hohe Werte für Viscosität und spezifisches Gewicht bei verfälschter Milch deuten auf Wässerung — aber noch mit genü-

gendem Nährwert — hin, kann ich mich keineswegs anschließen. Eine Milch, die nach 20%iger Wässerung eine Dichte von 1,0253 besitzt, weist keine hohe Dichte auf; ferner dürfte bei einem ursprünglichen Gehalt von 11,84% an Trockensubstanz nach einer Wässerung von 20% diese Milchprobe wohl keinen genügenden Nährwert mehr besitzen. Die Verfasser dürften bei ihrer Behauptung wohl ausschließlich von den Milchverhältnissen ihres Heimatlandes reden, da — wie aus ihren Angaben in den Tabellen hervorgeht — die Fettgehalte und Mengen der Trockensubstanz gegenüber der deutschen Milch ziemlich hoch gegriffen sind. Für den Nachweis eines Wasserzusatzes kann nach meinen Messungen die Viscosität allein wohl kaum ausschlaggebend sein, in Verbindung mit der Dichte können jedoch mancherlei Rückschlüsse auf den erfolgten Wasserzusatz ermöglicht werden. Würde man eine Milchanalyse nur auf der Viscosität aufbauen — sie würde genau die gleichen Fehler aufweisen, wie eine Beurteilung der Milch allein auf Grund der Dichte.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß bei einem Wasserzusatz zur Milch stets die Viscosität herabgesetzt wird; im allgemeinen zeigt die mit Leitungswasser versetzte Milch etwas geringere Viscositätsabnahme als die mit dem gleichen Volumen destillierten Wassers verdünnte Milch.

c) Untersuchungen an pasteurisierter Milch.

1. Pasteurisierung von Mischmilch.

Da die Milch infolge ihrer Zusammensetzung zu den leicht verderblichen Nahrungsmitteln gehört, wurde schon frühzeitig der Versuch gemacht, die Bakterien der Milch durch Erhitzen abzutöten bezw. in ihrem Wachstum zu hemmen. Ausschlaggebend dürfte wohl hierbei die Beobachtung gewesen sein, daß eine erhitzte Milch, d. h. gekochte Milch von größerer Haltbarkeit war als eine ungekochte.

Soxhlet machte 1891 den Vorschlag, die Milch für den Säugling zu sterilisieren, um ihn weniger den Ansteckungsgefahren der nicht erhitzten Milch auszusetzen. Dieses Soxhlet-Verfahren, bei dem die Milch in kleine Flaschen gefüllt wurde, die gerade zu einer Mahlzeit ausreichten und dicht verschlossen sterilisiert wurden, fand weite Verbreitung. Doch dürfte heute dieses Verfahren wohl kaum noch Verwendung finden, da die Molkereien in weitestem Maße dazu übergegangen sind, die Milch zu pasteurisieren. Bei diesem Pasteurisierungsverfahren wird die Milch durch Erhitzen auf bestimmte Temperaturen von den vegetativen Formen der Bakterien befreit, ohne daß tiefgehende Veränderungen durch zu hohes Erhitzen der Milch, wie es beim Soxhletverfahren der Fall war, hervorgerufen werden. Jede auf 100° erhitzte Milch zeigt neben einem eigenartigen Geschmack eine dunklere Färbung als nicht erhitzte und weist Veränderungen der Natur ihrer Eiweißstoffe auf: Albumin fällt aus. Ferner werden die Vitamine, die gerade für die Ernährung des Säuglings eine große Rolle spielen, z. T. abgetötet oder zum mindesten in ihrer Wirkung sehr stark geschwächt. Durch die Pasteurisierung wurden diese schädigenden Einflüsse der Uebererhitzung ausgeschlossen, da insbesondere die Vitamine weniger angegriffen werden. Zunächst erhitzte man die Milch in geeigneten Appa-

raten auf 83° C; auf dieser Temperatur wurde die Milch eine halbe Minute gehalten und dann gekühlt. An die Stelle dieser Hochpasteurisierung trat später die sog. Dauerpasteurisierung der Milch, d. h. die zu pasteurisierende Milch wurde in Apparaten besonderer Konstruktion eine halbe Stunde lang auf 63° erhitzt, wobei Sorge getragen werden mußte, daß eine möglichst gleichmäßige Erhitzung der Milch eintrat. Beide Verfahren haben das Bestreben, bei weitgehendster Abtötung der Bakterien der Milch ihren Charakter als Rohmilch zu erhalten. Beide stellen gegenüber der Sterilisierung einen großen Fortschritt dar. In letzter Zeit wurde nun noch ein drittes Verfahren zur Pasteurisierung der Milch vorgeschlagen, das auch schon weiteste Verbreitung gefunden hat, die Kurzzeiterhitzung, d. h. eine Erhitzung der Milch auf 73° C bei einer Einwirkungsdauer von 30 Sekunden. Diese Kurzzeiterhitzung stellt insofern einen Fortschritt dar, als sie den Rohmilchcharakter der Milch wohl am meisten wahrt: die Vitamine werden kaum geschädigt und das Albumin wird nicht ganz zum Koagulieren und Ausfallen gebracht.

Bei vorliegender Arbeit sollte nun untersucht werden, welchen Einfluß die 3 Pasteurisierungsarten

a) Hocherhitzung (1 Minute 83—85°)
b) Dauerhitzung (½ Stunde 63—65°)
c) Kurzzeiterhitzung (30 Sekunden 73°C)

auf die Viscosität ausübten, um nach Möglichkeit durch Messung dieser Größen eine dieser 3 Pasteurisierungsarten nachzuweisen.

Tabelle 7.

Viscosität der bei 63°, 73° oder 85° C pasteurisierten Milch.

Nr.	Spezif. Gewicht	Säuregrad	% Fett	Refr. d. Ser.	Viscosität in cp.			
					Rohmilch	Nach Erhitzung auf: 63° C	73° C	85° C
1	1,0335	6,9	3,55	38,3	2,1165	2,0420	2,0762	2,2200
2	1,0328	7,2	3,60	38,7	2,2086	2,0643	2,0679	2,2725
3	1,0327	6,8	3,20	37,1	2,0870	2,0463	2,0503	2,1360
4	1,0324	7,0	3,60	38,5	2,1844	2,0836	2,1385	2,2258
5	1,0324	7,2	3,60	38,3	2,0614	2,0342	1,9872	2,1525
6	1,0315	7,1	3,50	37,9	2,0994	2,0106	2,0330	2,1692
7	1,0323	7,4	3,90	38,0	2,2461	2,1437	2,1652	2,2532
8	1,0291	6,0	3,10	36,7	1,8337	1,8026	1,8213	1,9205
9	1,0302	7,2	2,90	37,1	1,8975	1,8218	1,8432	1,9834
10	1,0306	6,2	3,00	37,0	1,9885	1,9423	1,9623	2,0318
11	1,0293	6,0	3,00	36,5	1,9865	1,9238	1,9638	2,1436
12	1,0294	7,2	3,75	37,4	1,9888	1,9346	1,9688	2,1374
13	1,0307	6,8	3,25	37,5	1,9607	1,9038	1,9326	1,9996
14	1,0296	6,8	3,05	36,7	1,8225	1,8172	1,8216	1,9130

Die Pasteurisierungsversuche wurden in der Art vorgenommen, daß die auf Zimmertemperatur gebrachte Rohmilch im Wasserbade unter häufigem Umschütteln pasteurisiert wurde. Dabei wurde darauf geachtet, daß die vorgeschriebene Pasteurisierungstemperatur auch unbedingt eingehalten wurde. Nach dem Abkühlen der Milch wurde dann die Viscosität bei 20° C gemessen.

Was nun die Untersuchungsergebnisse anbetrifft, so stellte ich fest, daß bei der Hochpasteurisierung eine Zunahme der Viscosität gegenüber der ursprünglichen auftrat. Schon H. Weinlig (14) hatte die Beobachtung gemacht, daß die auf 83° C erhitzte Milch eine Zunahme der Viscosität aufwies, und führte diese Erscheinung auf Veränderungen des Albumins, zum größten Teil aber auf die stattgehabte Wasserverdunstung zurück. Diese Feststellung Weinligs (14) veranlaßte mich zu dem Versuch, das bei der Erhitzung auf 83°—85° verdunstete Wasser wieder zu ersetzen und dann nachzuprüfen, ob sich trotzdem eine Steigerung der Viscosität nachweisen ließe. Dieses war auch tatsächlich der Fall. Es traten zwar Veränderungen des Albumins auf — stets zeigte sich auf dem Boden des zur Pasteurisierung verwandten Kölbchens ein feiner, grieseliger Niederschlag, der wahrscheinlich aus ausgefälltem Albumin bestand; diese Ausfällung jedoch dürfte sich aber eher durch eine Erniedrigung der Viscosität bemerkbar gemacht haben, da ja der Milch ein für die Viscosität bedeutsamer Stoff entzogen wurde. Auf Grund der gemachten Untersuchungen glaube ich annehmen zu können, daß die Hauptursache der Viscositätserhöhung bei der Pasteurisierung der Milch bei der Temperatur 83—85° C nicht in der Verdunstung des Wassers zu suchen ist, sondern in der Veränderung der kolloiden Eigenschaften der Milch, für die in erster Linie das System: Fett — Eiweiß — Serum — gelöstes Gas verantwortlich zu machen ist. Wie aus der Tabelle 7 hervorgeht, trat sowohl bei der auf 63° C als auch bei der auf 73° C erhitzten Milch eine Abnahme der Viscosität ein, und zwar zeigte — mit einer Ausnahme (Nr. 5) — die bei 73° pasteurisierte Milch eine höhere Viscosität als die bei 63° behandelte. Es kann folgender Verlauf der Viscosität bei den einzelnen Pasteurisierungsarten festgestellt werden:

pasteurisiert bei 63°: Abnahme der Viscosität
„ „ 73°: Zunahme gegenüber der bei 63° pasteurisierten Milch (zahlenmäßig in der Nähe der Ausgangsviscosität)
„ „ 83°: starke Zunahme der Viscosität.

Wenn man die Viscositätswerte der einzelnen Milchproben unter einander vergleicht, so dürfte es wohl kaum möglich sein, auf Grund der Viscositätsmessungen zwischen den einzelnen Pasteurisierungsarten Unterschiede zu treffen derart, daß man mit Sicherheit behaupten könnte, diese oder jene Milch ist bei der oder jener Temperatur pasteurisiert worden. Für diese Feststellung sind die Unterschiede doch viel zu gering. Eine bei 83° pasteurisierte Milch kann eine geringere Viscosität aufweisen als eine nicht pasteurisierte (Tabelle 7, Nr. 8), und eine bei 73° pasteurisierte Milch kann eine höhere Viscosität besitzen als eine bei 83° erhitzte Milch (Tabelle 7,

Nr. 2, 3 u. 4). Nur auf Grund der gleichzeitig gemessenen nicht pasteurisierten Milch konnte ein Unterschied in den einzelnen Pasteurisierungsarten gemacht werden. Ohne die Untersuchung der „Ausgangsmilch"" dürften diese Unterschiede wohl kaum festzustellen sein, da sich die Werte der einzelnen Messungen überschneiden und keine Unterscheidung ermöglichen.

2. Pasteurisierung von Einzelrohmilch.

Tabelle 8.

Viscositätsänderungen der Einzelmilch der Kuh Nr. 447 bei den verschiedenen Pasteurisierungsarten.

Spezif. Gewicht	Säure-grad	% Fett	Refr. d. Ser.	Viscosität in cp. Roh-milch	Nach Erhitzung auf: 63° C	73° C	83° C	Unter-sucht am:
1,0313	5,8	2,40	39,0	1,7444	1,6533	1,6871	1,6850	1. 7. 36
1,0312	5,6	2,95	38,9	1,8338	1,7860	1,7979	1,8037	2. 7. „
1,0312	5,7	2,85	38,7	1,8356	1,8428	1,7871	1,8025	4. 7. „
1,0311	6,6	3,30	39,5	1,8262	1,7621	1,8925	2,0204	5. 7. „
1,0300	6,4	2,70	38,4	1,6904	1,6679	1,6820	1,7070	8. 7. „
1,0298	6,5	2,35	39,0	1,6940	1,6610	1,6667	1,6892	9. 7. „
1,0301	6,4	2,95	38,1	1,6912	1,6623	1,6848	1,7038	11. 7. „
1,0310	6,8	3,00	39,0	1,6927	1,6382	1,7023	1,7204	15. 7. „
1,0297	6,8	3,00	40,3	1,8081	1,7168	1,7922	1,8010	16. 7. „
1,0289	6,4	2,95	37,9	1,6904	1,6731	1,6618	1,7122	17. 7. „
1,0296	6,3	2,85	38,2	1,7138	1,7024	1,8002	1,8127	18. 7. „
1,0310	6,0	3,10	38,6	1,8231	1,7624	1,7836	1,8423	19. 10. „
1,0295	5,8	3,00	39,0	1,8130	1,8437	1,7466	1,8238	20. 10. „
1,0286	5,4	2,85	38,4	1,6433	1,6924	1,6496	1,7832	21. 10. „
1,0294	5,8	2,70	37,4	1,6718	1,7012	1,7129	1,7306	22. 10. „

Die bei der Untersuchung der bei verschiedenen Temperaturen pasteurisierten Mischmilch gemachten Beobachtungen wollte ich nun auch bei Einzelrohmilch nachprüfen. Es wurde die Milch einer Kuh gewählt, die frisch gekalbt hatte, und diese Milch wurde längere Zeit fortlaufend untersucht. Die in obiger Tabelle aufgeführten Milchproben stammen von einem Gute in der Nähe Frankfurts. Die Proben wurden 6 Wochen nach dem Kalben entnommen. Die Kuh gehörte zur Rasse des schwarz-bunten Niederungsviehes und bekam nach Angaben des Züchters ein Futter, das sich aus Klee, Sojastroh, Kleie und Malzkeimen zusammensetzte. Das Tier erhielt also ein Kraftfutter, das unbedingt zu einer guten Milch hätte führen müssen. Bei dieser Milch fällt zunächst einmal das im allgemeinen niedrige spezi-

fische Gewicht auf; auch der Fettgehalt ist starken Schwankungen unterworfen. Da keinerlei Wasserzusatz nachzuweisen war, nahm ich zunächst an, daß der niedrige Fettgehalt und das niedrige spezifische Gewicht auf die Veränderungen zurückzuführen wären, die im Tierkörper naturgemäß durch die vorhergegangene Trächtigkeit bedingt waren. Wie aber durch die zu viel späterer Zeit vorgenommenen Messungen bewiesen wurde, war dies keineswegs der Fall. Diese Kuh 447 lieferte auch späterhin eine in der Zusammensetzung wie auch in der Viscosität abnormale Milch.

Die bei der Untersuchung dieser Einzelmilch gefundenen Viscositätswerte entsprechen keineswegs den bisher angenommenen Grundsätzen über Zu- oder Abnahme der Viscosität bei den einzelnen Pasteurisierungsarten. Während bei der Untersuchung der Markenmischmilch die Pasteurisierung bei 83° C stets eine Zunahme der Viscosität bedingte, war dieses hier in einigen Fällen nicht der Fall. Fernerhin konnte die bei Mischmilch gefundene Abnahme der Zähflüssigkeit durch Pasteurisierung bei 63° nicht in allen Fällen beobachtet werden; es trat bei dieser Milch sogar eine Zunahme der Viscosität auf, wenn sich diese Viscositätserhöhung auch zahlenmäßig nur in kleinen Werten ausdrückte. Die gleiche Beobachtung machte ich bei der bei 73° pasteurisierten Einzelmilch. Die Möglichkeit von Meßfehlern, die ich bei den Untersuchungen zunächst erwog, schied durch Vornahme von Kontrollversuchen aus: sie zeigten alle das gleiche Ergebnis. Auch eine Umstellung in der Fütterungsart der Kuh konnte nicht festgestellt werden, es blieb dann zunächst die Annahme, es könnte sich um ein gebrochenes Gemelk handeln. Diese letzte Annahme konnte nicht bestätigt werden, da ich eine Milchprobe der mit Sicherheit vollkommen ausgemolkenen Kuh erhielt. Es mußte sich also nach den gefundenen Resultaten um eine Milch handeln, die auf Grund ihrer Zusammensetzung nicht den allgemein gültigen Regeln der Viscosität bei den verschiedenen Pasteurisierungsarten folgte. Was mir besonders an der Milch auffiel, war ihre „sahnige" Konsistenz, selbst wenn das spezifische Gewicht einmal niedriger als üblich gewesen war. Es mag sein, daß sich bei dieser Milch der stark kolloide Charakter besonders ausgeprägt zeigte, der dann durch die vorgenommene Erhitzung nicht die üblichen Veränderungen erlitt. Es läßt sich also, wie meine Untersuchungen über die Viscosität der Einzelmilch ergaben, keineswegs immer behaupten, daß bei einer Pasteurisierung bei 83° Zunahme, bei 63° und 73° eine Abnahme der Viscosität auftritt. Es muß bei dieser Behauptung die Einschränkung gemacht werden: Soweit es sich um Mischmilch handelt, gelten für diese die allgemein anerkannten Viscositätsänderungen bei den einzelnen Pasteurisierungsarten. Für Einzelmilch treffen diese Regeln nicht immer zu.

d) Untersuchung an gesäuerter Rohmilch.

Die Acidität der frischen Kuhmilch, die nach Soxhlet-Henkel 5—7 beträgt, nimmt bei längerem Stehen infolge der Bildung von Milchsäure zu, wodurch Veränderungen der Eigenschaften der Milch bedingt werden, wie: größere Neigung zum Gerinnen, Veränderungen des Kaseins u. a. m. Wie nachfolgende Tabelle zeigt, traten bei zunehmendem Säure-

Tabelle 9.

Viscosität bei verschiedenen Säuregraden.

Milch Nr.	Spezif. Gewicht	% Fett	% Fettfr. Trock.-subst.	Refr. d. Ser.	Säuregrad	Viscosität i. cp.	Säure nach 24 St.	Viscosität i. cp.	Säure nach 48 St.	Viscosität i. cp.	Der Säurung überlassen im:
1	1,0327	3,20	9,08	37,1	6,8	2,0870	7,0	2,0183	7,8	2,0891	Zimmer
2	1,0324	3,60	9,08	38,5	7,0	2,1844	7,2	2,1454	7,6	2,1288	„
3	1,0324	3,60	9,08	38,3	7,2	2,0614	7,4	2,1620	7,7	2,2520	„
4	1,0323	3,50	8,84	37,9	7,1	2,0994	7,2	2,1574	8,2	2,2516	„
5	1,0323	3,90	9,12	38,0	7,4	2,2461	7,6	2,2141	8,8	2,2828	„
6	1,0322	3,50	9,01	37,2	7,0	2,0320	7,8	2,0830	8,8	2,0258	„
desgl.	„	„	„	„	„	„	7,4	2,0510	7,6	1,9895	Eisschrank
7	1,0322	3,20	8,95	37,5	7,2	2,1222	8,0	2,0485	8,6	2,1365	Zimmer
desgl.	„	„	„	„	„	„	7,6	2,0427	7,8	2,0417	Eisschrank
8	1,0306	3,10	8,69	38,0	7,8	2,0439	7,8	2,0412	8,6	2,1812	Zimmer
desgl.	„	„	„	„	„	„	7,8	2,0518	8,0	2,0480	Eisschrank
9	1,0301	3,35	8,68	38,4	7,4	1,9806	7,6	2,0140	8,2	2,2134	Zimmer
desgl.	„	„	„	„	„	„	7,4	1,9938	7,8	2,0003	Eisschrank

grad Veränderungen der Viscosität auf, die der angenommenen Regel: eine Zunahme des Säuregrades bedinge eine Zunahme der Viscosität, nicht immer entsprechen.

Die mit zunehmendem Säuregrad der Milch häufig beobachtete Zunahme der Viscosität dürfte wohl auf folgender Veränderung der Milch beruhen:

Durch die Bakterientätigkeit wird ein Teil des in der Milch vorhandenen Milchzuckers in Milchsäure übergeführt: dieser neue Bestandteil bleibt in Lösung und spaltet das Kaseincalzium der Milch in Kasein und Calziumlaktat. Dieses Kasein, das zunächst nicht ausfällt, erhöht naturgemäß die Viscosität der Milch. —

Nun wurde, wie Tabelle 9 zeigt, nicht in allen Fällen mit zunehmender Säuerung eine Erhöhung der Viscosität beobachtet, sondern — je nachdem, an welchem Standort die Milch der Säuerung überlassen wurde, — traten auch hier Veränderungen innerhalb der Zähflüssigkeit auf. Die Milchproben Nr. 6, 7, 8 und 9 der Tabelle 9, die an verschiedenen Standorten der Säuerung überlassen wurden, das eine Mal im Zimmer, das andere Mal im Eisschrank, zeigten verschiedene Viscositätswerte. Gleichfalls waren hinsichtlich des Aussehens, Geruchs und Geschmacks Veränderungen aufgetreten. Während die im Zimmer der Säuerung überlassene Milch den typischen Charakter einer normalen, sauer gewordenen Milch zeigte, besaß die im Eisschrank sauer gewordene Milch einen eigenartigen Geruch und Geschmack, die Farbe schlug in einen gelblichen Ton um. Nicht immer zeigte die im Eisschrank der Säuerung überlassene Milch die erwartete Viscositätszunahme. Es traten, genau wie bei der bei Zimmertemperatur gesäuerten Milch hier Schwankungen auf. Möglicherweise konnten diese Unterschiede auf der Verschiedenheit der Bakterienflora beruhen; in Abhängigkeit von der Temperatur könnte die eine oder die andere Bakterienart besser oder schlechter wachsen, je nachdem welche Art gerade die für sie günstigsten Bedingungen antrifft.

Die bei der Säuerung der Milch häufig beobachtete Zunahme der Viscosität kann also nicht dahin ausgelegt werden, daß diese Zunahme nun stets auftreten muß; sie dürfte wohl Schwankungen unterworfen sein, für die vielleicht die Bakterienflora verantwortlich zu machen ist, obwohl bis heute noch nichts über ein solch unterschiedliches Auswirken der Bakterienflora bekannt ist.

e) Teilergebnisse.

1) Weder Fettgehalt noch Trockenmasse oder das spezifische Gewicht für sich allein sind für die Viscosität der Milch bestimmend: ausschlaggebend ist der Einfluß aller bei einer Beurteilung der Milch zu bestimmenden Faktoren.

2) Ein Wasserzusatz bedingt stets eine Abnahme der Viscosität.

3) Die Viscositätszunahme bei einer bei 83—85° pasteurisierten Milch beruht nicht auf einer Verdunstung des Wassers, sondern ist durch Veränderung der Proteinstoffe bedingt.

4) Ohne Untersuchung der „Ausgangsmilch" dürfte eine Unterscheidung der Pasteurisierungsarten bei Milch nicht möglich sein.

5) Einzelmilch entspricht nicht immer den anerkannten Viscositätsänderungen bei Pasteurisierung der Mischmilch.

6) Die Viscosität einer gesäuerten Rohmilch ist abhängig von dem Standort, an dem die Säuerung erfolgte.

B. Über die Viscosität des Filtrates von wässrigen, salzsauren oder alkoholisch-salzsauren Auszügen aus Mehl und Teigwaren.

I. Bisherige Messungen über die Viscosität der Mehle.

Die bei der Untersuchung der Milch gemachten Beobachtungen veranlaßten mich, einmal die Zähflüssigkeit der Mehle näher zu untersuchen, um eine Grundlage für die daran anschließende Untersuchung der Viscosität bei Teigwaren zu bekommen. —

Bei den neben den chemischen immer mehr zur Anwendung gelangenden physikalisch-chemischen Untersuchungen zur Beurteilung der Qualität von Mehlen, war es nicht verwunderlich, daß man auch die Viscosität zur Beurteilung eines Mehles heranzog. H. Lüers und W. Ostwald (15) befaßten sich zuerst mit der Untersuchung des Einflusses der Viscosität auf die Backfähigkeit der Mehle. A. Heiduschka und F. Fichte (16) empfehlen die Viscositätsmessung zur Wertbestimmung der Mehle und finden, daß ein Ansteigen der Viscosität der zu untersuchenden Teiglösung nahezu gesetzmäßig proportional mit der Ausbeute an fertigem Brot verläuft. Zusätze zu Mehl sollten hierbei nicht ohne Einfluß auf die Viscosität sein. K. Mohs (17) lehnt es ab, aus der Bestimmung der Viscosität Rückschlüsse auf die Backfähigkeit des Mehles zu ziehen; die Viscosität liefere nur Anhaltspunkte für den Ausmahlungsgrad, während die Aschebestimmung einfacher auszuführen und dadurch geeigneter ist; vor allen Dingen zeige die Aschebestimmung keinen Unterschied zwischen Inlands- und Auslandsmehlen, wie dieses bei der Viscosität der Fall sei. Als Ursache für letztere Erscheinung gibt K. Mohs (18) die verschiedene Quellbarkeit der Eiweißstoffe des Inlands- und Auslandsmehles an. H. Lüers und M. Schwarz (19) finden eine annähernde Proportionalität von Viscosität und Backfähigkeit. Die beiden Forscher führten an 13%igen und 20%igen Teiglösungen teils in der Kälte, teils in der Hitze (in letzterem Falle mit Hilfe eines Torsionsviscosimeters) ihre Messungen durch und berufen sich auf die bei H. Lüers und W. Oswalt (15) angegebenen Arbeitsvorschriften. Gleichfalls mit Mehl-Wassersuspensionen arbeiteten J. L. St. John (20) und Arnold H. Johnson (21). Th. Ruemele (22) zerpflückt den aus Mehl

gewonnenen Kleber in 75 ccm Wasser und setzt 150 ccm 1/50 n Milchsäure hinzu, um dann anschließend die Viscosität zu messen. Derselbe Forscher berichtet etwas später über Untersuchungen von Mehl-Milchsäuresuspensionen, deren Viscosität er zur Ermittlung der Backzahl bestimmte. (22a). W. Reimann (23) und G. Bayfield (24) untersuchten gleichfalls die Viscosität von Mehl-Wassersuspensionen teils mit, teils ohne Zusatz von Milchsäure. —

Da ich bei meinen Untersuchungen nicht die Viscosität einer wässerigen Mehlanschüttelung, sondern die Viscosität im Filtrate einer Wasser-Mehlsuspension ohne Zusatz von Milchsäure bestimmte, dürften die Resultate der erwähnten Forscher nur in etwa auf meine Versuche Anwendung finden.

II. Neue Versuche bei Mehl und Teigwaren.

a) Versuche in wässeriger Lösung.

1. Untersuchungen an Mehl.

10,0 g Mehl wurden in einem Erlenmeyerkölbchen mit 100 ccm doppelt destilliertem Wasser versetzt und nach dem Verschließen mit einem Korkstopfen unter kräftigem Durchschütteln eine halbe Stunde stehen gelassen. Sodann wurde durch ein Doppelfilter ganz klar filtriert. Häufig nahm dieses Filtrieren längere Zeit in Anspruch, da die vom Wasser mitgeführten kleinen Mehlteilchen eine Trübung des Filtrates bedingten, die nur durch mehrmaliges Filtrieren zu beheben war. Es ist aber unbedingt erforderlich, daß die zu messende Flüssigkeit vollkommen frei von Schwebeteilchen ist, da sonst eine starke Veränderung der Viscositätswerte eintritt. Das blanke Filtrat wurde sodann in das Viscosimeter gebracht, und die Viscosität bei 20° C in der bei der Untersuchung der Viscosität der Milch beschriebenen Weise bestimmt. (Kugel 1). Die Messung der Dichte des Filtrates wurde im Pyknometer vorgenommen.

Die von mir für die einzelnen Mehltypen gefundenen Viscositätswerte zeigten lt. Tabelle 10 unter einander keine großen Unterschiede. So konnte ein Mehltyp 502 die gleiche Viscosität besitzen wie ein Typ 405 (Nr. 2 und Nr. 5 in Tabelle 10). Interessant ist bei beiden Mehlen der nahezu gleichgroße Trockenrückstand der wässerigen Lösung. Die durch Bestimmung des Trockenrückstandes ermittelte Menge wasserlöslicher Stoffe in Weizenmehl verschiedenen Typs dürfte kaum allein bestimmend für die Viscosität sein, wie ein Vergleich der Trockenrückstände mit der Viscosität lt. Tabelle 10 zeigt.

Die Menge des Trockenrückstandes ist bei den einzelnen Mehltypen nicht so unterschiedlich, daß eine Unterscheidung der Type des betr. Mehles möglich wäre. Auch die Zu- oder Abnahme der Zähflüssigkeit dürfte kaum eine Unterscheidung der Mehltypen zulassen. Der Aschegehalt zeigt gleichfalls keine direkte Uebereinstimmung mit der Viscosität. Die Beschaf-

Tabelle 10.
Viscosität des Filtrates von Weizenmehl-Wassersuspensionen.

Mehltyp	% H_2O	% Asche	Spezif. Gewicht	Viscosität Z.	Viscosität i. cp.	V.	T.
405	14,78	0,384	1,0009	112,5	1,3598	1,5943	0,0352
405	13,92	0,429	1,0008	105,8	1,2805	1,4875	0,0356
405	13,61	0,427	1,0005	108,4	1,3123	1,5190	0,0412
405	13,57	0,408	1,0004	110,1	1,3330	1,5422	0,0386
502	13,67	0,518	1,0009	106,1	1,2842	1,4875	0,0358
502	12,31	0,480	1,0005	108,7	1,3161	1,5008	0,0341
502	13,14	0,499	1,0007	111,9	1,3545	1,5478	0,0385
563	13,16	0,599	1,0004	110,9	1,3439	1,5489	0,0378
563	14,25	0,604	1,0004	105,0	1,2712	1,4825	0,0352
Dunst	13,37	0,823	1,0010	106,3	1,2861	1,4845	0,0555

% Asche = % Typasche, auf Trockensubstanz berechnet.
Spezif. Gewicht = spezifisches Gewicht des Filtrates.
Z. = Durchlaufzeit der Kugel in Sekunden.
V. = Viscosität i. cp., auf Trockensubstanz berechnet.
T. = Trockenrückstand von 10 ccm Filtrat nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad und ½-stündigem Trocknen bei 100° C.

fenheit des hergestellten Filtrates wies rein äußerlich keine Besonderheiten auf.

Diese Beobachtungen stimmen teils mit den Resultaten der Arbeiten von G. Bayfield und C. E. Rich (24, 25) überein, die beide fanden, daß beim Vergleiche der Viscositäten der einzelnen Mehltypen nicht die gleichen Mehlmengen, sondern Mehle von gleichem absoluten Proteingehalt ausschlaggebend sind. Allerdings arbeiten die beiden Forscher mit einer wässrigen Suspension des Mehles, während ich meine Versuche mit einem blanken Filtrat ausführte, wodurch andere Viscositätswerte bedingt wurden. G. Bayfield (24) weist darauf hin, daß der Feinheitsgrad des Mehles die Viscosität der wässerigen Suspension erhöhe unter Einhaltung der Aschegrenze und gleicher Protein- nicht Mehlmengen. Eine direkte Abhängigkeit der Viscosität vom Aschegehalt konnte ich nicht feststellen, denn die einzelnen Typen zeigten zwar einen verschiedenen Aschegehalt, doch erwies sich dieser als nicht direkt ausschlaggebend für Zu- oder Abnahme der Zähflüssigkeit.

Die zur Ermittlung der Backfähigkeit der einzelnen Mehlarten angestellten Viscositätsmessungen von J. L. St. John (20), der gleichfalls mit einer wässerigen Mehlsuspension arbeitete, sagen nichts über die Abhängigkeit der Viscosität von irgendeinem Mehlbestandteil aus. Nach seiner Ansicht soll die Viscosität entsprechend dem Gebäckvolumen zunehmen; der Quotient der beiden Werte (Viscosität und Gebäckvolumen) wäre für alle Mehle annähernd gleich. Dagegen kommt A. H. Johnson (21) zu dem

Resultat, daß das Glutenin des Weizens die hohe Viscosität des Weizenmehles bedinge, wobei er allerdings den Einfluß der Extraktion mit Na- und K-Halogeniden auf die Viscosität näher untersucht hat.

Für die Zähflüssigkeit dürfte wahrscheinlich der Gesamtgehalt an Protein ausschlaggebend sein, wie auch C. E. Rich (25) nicht die Mehlmengen, sondern die Proteinmengen zum Vergleich der Viscositätsgrößen der Mehlarten heranzieht. Die von den erwähnten Forschern angestellten Untersuchungen über die Viscosität der Mehle dienten mehr oder weniger der Ermittlung der Backfähigkeit der einzelnen Mehltypen und -arten. Da meine Versuche nur als Grundlage für die Bestimmung der Viscosität der Teigware dienen sollten, habe ich mich mit der Untersuchung des Einflusses der Zähflüssigkeit auf die Backfähigkeit nicht näher befaßt.

2. Untersuchungen an Teigwaren.

Ausgehend von dem Gedanken, daß ein Eizusatz zu Teigwaren eine Erhöhung der wasserlöslichen Stoffe bedingen müsse, was einer Zunahme der Viscosität bei Eierteigwaren gegenüber Auszügen aus gewöhnlichen Teigwaren ohne Eizusatz gleichkäme, führte ich meine Untersuchungen über die Zähflüssigkeit der Teigwaren aus. Bei meinen Viscositätsmessungen an Weizenmehlen verschiedener Typen hatte ich keine allzugroßen Unterschiede in der Viscosität der einzelnen Mehle gefunden; ich nahm daher an, daß die Mehltype für die Viscosität nicht von so großer ausschlaggebender Bedeutung wäre, wie die vielleicht auftretenden Viscositätserhöhungen durch Zusatz von Ei. Meine Untersuchungen sollten die wasserlöslichen Eiweißstoffe erfassen, da ich — genau wie bei den Viscositätsbestimmungen an Mehlen — mit dem Filtrat einer Teigware-Wassersuspension arbeitete.

Die durch den Herstellungsprozeß bedingte Veränderung der Eiweißstoffe bei Teigwaren glaubte ich, zunächst vernachlässigen zu können. Dem Quellungsprozeß beim Anteigen der Teigwaren und dem nachträglichen Trocknen gab ich nicht die Bedeutung, die diese Vorgänge eigentlich besitzen. Ein Vergleich der Viscositäten von Handelswasserware mit selbst hergestellter Wasserware zeigt den Einfluß des Herstellungsprozesses auf die Veränderung der Eiweißstoffe bei Handelswaren. (Tabellen 12 u. 13). Die zurzeit außerordentliche Knappheit an Hartweizengrießen, die wohl nur noch in beschränktem Maße für die Herstellung von Teig- bezw. Eierteigwaren Verwendung finden, ließ mich dem Zusatz dieser Stoffe nur geringe Bedeutung zumessen. Ein Hartweizengrieß wies bei seiner Untersuchung im gemahlenen und ungemahlenen Zustand im Vergleich mit den Viscositätswerten der Weichweizenmehle (Tabelle 10) keine größeren Unterschiede auf. (Tabelle 11.)

Der Zusatz von Kochsalz zu den Teigwaren machte sich bei der Viscosität auch nicht störend bemerkbar. Eine von mir hergestellte Kochsalzlösung, die 0,00382 g Kochsalz in 100 ccm Wasser gelöst enthielt, besaß eine Viscosität von 1,0203 cp. Diese Kochsalzkonzentration herrscht annähernd im Filtrat einer Teigwaren-Wassersuspension, wenn der Teigware 1,5—1,8 g Kochsalz auf 500 g Mehl zugesetzt werden. Bei der Bestimmung

Tabelle 11.
Untersuchungen an Grießen.

Grießart	% H_2O	% Asche	Z.	Spezif. Gewicht	Viscosität i. cp.	V.	T.
Hartweizengrieß ungemahlen	13,55	0,831	100,0	1,0002	1,2110	1,5165	0,0520
Hartweizengrieß gemahlen	13,37	0,823	106,3	1,0014	1,2861	1,4843	0,0552
Dunst	13,50	0,705	108,3	1,0004	1,3113	1,5160	0,0405

% Asche = % Typasche, auf Trockensubstanz berechnet.
Z. = Durchlaufzeit der Kugel in Sekunden.
Spezif. Gewicht = spezifisches Gewicht des Filtrates.
V. = Viscosität, auf Trockensubstanz berechnet.
T. = Trockenrückstand von 10 ccm Filtrat.

des Chlors, die ich wie folgt ausführte, habe ich wiederholt diese Kochsalzmengen gefunden.

Kochsalzbestimmung:

10 ccm klares Filtrat einer Suspension 10 g gemahlener und gesiebter Teigware in 100 ccm doppelt destillierten Wassers wurden nach Zusatz von 7 ccm verdünnter Salpetersäure, 5 ccm n/10 Silbernitratlösung und 5 ccm Ferriammoniumsulfat als Indikator mit n/10 Rhodanidlösung titriert, wobei 4,63 ccm Rhodanidlösung verbraucht wurden. Bei Vorlage von 5,31 ccm n/10 Silbernitratlösung entsprach dieses einem Kochsalzgehalt von 1,85 g Kochsalz auf 500 g Mehl. (0,0039 g NaCl in 1 g Teigware.)

Bei den im Haushalt hergestellten Eierteigwaren dürfte wohl kaum eine genaue Wägung der zugesetzten Kochsalzmenge erfolgen, vielmehr wird der Hersteller eine „Prise" Salz zusetzen, deren Gewicht sich in den oben erwähnten Grenzen von 1,5—2,0 g Kochsalz bewegen wird. Von mir bei den verschiedensten Eierteigwaren des Handels ausgeführte Kochsalzbestimmungen ergaben eine Kochsalzmenge von 1,25—1,8 g Kochsalz auf 500 g Ausgangsmaterial; die Viscosität dieser reinen Kochsalzlösung bewegt sich in der Nähe der von mir gefundenen Viscosität einer Kochsalzlösung, die 0,0382 g Kochsalz in 100 ccm Wasser gelöst enthält = 1,0203 cp.

Um bei meinen Viscositätsmessungen Standartwerte für die Untersuchungen von Eierteigwaren zu bekommen, wurden Nudeln unter größter Sorgfalt mit folgendem Eigehalte selbst hergestellt, teils mit, teils ohne Kochsalz:

1 Ganzei auf 500 g Mehl, 1 Eigelb auf 500 g Mehl,
2 Ganzei auf 500 g Mehl, 2 Eigelb auf 500 g Mehl,
3 Ganzei auf 500 g Mehl, 3 Eigelb auf 500 g Mehl.

Das Gewicht eines Eies betrug durchschnittlich 50 g; die Eierschale wog 4 g, so daß eine Ganzeimasse von 46 g bei der Herstellung der Nudeln

Tabelle 12.

Viscositätsmessungen an selbst hergestellten Teigwaren.

Eigehalt	% H_2O	% Trockensubstanz	Trockenrückstand v. 10 ccm Filtrat	Typasche %	Spezif. Gewicht d. Filtrats	Durchlaufzeit d. Kugel in Sekunden	Viscosität i. cp.	Viscosität i. cp., auf Trockensubstanz ber.	Kochsalzzusatz auf 500 g Mehl
1 Ganzei	12,99	87,01	0,0645	0,809	1,0015	113,61	1,3743	1,5909	1,5 g
2 „	13,23	86,77	0,0633	0,835	1,0016	112,62	1,3624	1,5701	1,5 g
3 „	13,24	86,76	0,0674	0,849	1,0015	113,30	1,3707	1,5798	1,5 g
1 „	11,64	88,36	0,0654	0,791	1,0016	127,21	1,5395	1,7423	ohne Kochsalz
2 „	11,18	88,82	0,0658	0,801	1,0015	124,60	1,5073	1,7027	„ „
3 „	12,04	87,96	0,0680	0,823	1,0018	118,70	1,4357	1,6322	„ „
1 Eigelb	11,40	88,60	0,0634	0,788	1,0017	110,41	1,3354	1,5072	1,5 g
2 „	11,80	88,20	0,0662	0,821	1,0016	113,40	1,3719	1,5553	1,5 g
3 „	12,20	87,80	0,0676	0,834	1,0023	112,90	1,3650	1,5548	1,5 g
Wasserware	12,40	87,60	0,0640	0,621	1,0015	118,41	1,4324	1,6352	1,5 g
„	12,23	87,77	0,0632	0,580	1,0016	117,40	1,4202	1,6180	ohne Kochsalz
Mehl Typ 502	13,14	86,86	0,0385	0,499	1,0007	111,91	1,3545	1,5478	——

500 g Mehl + 1 Ei Verwendung fand. Es wurde ein Weizenmehl der Type 502 verwandt.

Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt: Die Nudeln wurden gemahlen, mehrmals durch ein 3-mm-Sieb gegeben, wobei die auf dem Sieb verbliebenen gröberen Teile nochmals gemahlen wurden, bis die ganze Probe quantitativ das Sieb passiert hatte. 10 g dieses Nudelmehles wurden mit 100 ccm doppelt destillierten Wassers unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde stehen gelassen. Sodann wurde durch ein Faltenfilter filtriert, wobei die anfangs trüb durchlaufenden Teile des Filtrates wieder auf das Filter zurückgegossen wurden, bis das Filtrat blank durchlief. Um die Filtrationsdauer etwas abzukürzen, machte ich den Versuch, die wässerige Suspension zuerst zu zentrifugieren und dann zu filtrieren Da es hierbei aber nicht gelang, in kürzerer Zeit ein völlig klares Filtrat herzustellen, blieb ich bei der zuerst angewandten Filtrationsmethode. Das völlig klare Filtrat, das vollkommen frei von Schwebestoffen sein muß, wurde dann in das Viscosimeter gebracht und die Viscosität bei 20° C bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Ursprünglich hatte ich angenommen, daß durch die Zugabe von Ei wasserlösliche Eiweißstoffe in die Nudeln gelangen, und durch Bestimmung dieser Stoffe eine Unterscheidung möglich wäre, ob Ei- oder Wasserware vorliegt. Doch wie aus obiger Tabelle hervorgeht, bedingt ein Eizusatz zur Teigware keineswegs eine Erhöhung der wasserlöslichen Proteine weder bei Zugabe von Ganzei, noch von Eigelb; nach seinen Ergebnissen lassen sich keine Gesetzmäßigkeiten in Bezug auf wasserlösliche Eiweißstoffe zwischen Wasser-, Ganzei- oder Eigelbware ableiten. Daß der erfolgte Kochsalzzusatz nur geringen Einfluß auf die Viscosität ausübt, geht aus dem Vergleich der Viscositäten der mit oder ohne Kochsalz hergestellten Nudeln ohne weiteres hervor. Man könnte sogar annehmen, daß der Kochsalzzusatz eine geringe Verminderung der Viscosität bedinge, doch sind die Unterschiede in der Viscosität zu gering, um aus ihnen definitive Rückschlüsse ziehen zu können.

Was nun den Unterschied in der Viscositätsgröße der Auszüge aus Nudeln anbetrifft, denen 1, 2 oder 3 Ganzeier zugesetzt waren, so zeigen die Ergebnisse, daß die Viscosität keineswegs mit steigendem Eigehalt zunimmt. Die durch den Eierzusatz in die Nudeln gelangenden Eiweißstoffe bedingen anscheinend in wässeriger Lösung keine Erhöhung gegenüber der Zähflüssigkeit der Wasserware. Analog liegen die Verhältnisse, wie Tabelle 12 zeigt, bei den Viscositätsmessungen der Eigelbware. Wenn auch hier ein Unterschied in der Viscosität der mit 1 Eigelb hergestellten Nudeln gegenüber der mit 2 Eigelb hergestellten Teigware zu beobachten ist, so sind jedoch die Viscositäten bei Zusatz von 2 oder 3 Eigelb annähernd einander gleich. Im allgemeinen liegen die Viscositätswerte der Eigelbware etwas niedriger als die der Ganzeiware, doch sind diese Unterschiede zu gering, um hieraus endgültige Gesetzmäßigkeiten ableiten zu können. Die Viscositäten der Wasserware lagen in der Nähe der Viscositäten der Eiwaren, ein weiterer Beweis dafür, daß durch die im Ei vorhandenen Proteinstoffe keine nennenswerte Erhöhung der Viscosität in wässeriger Lö-

Tabelle 13.

Viscositätsmessungen bei Ei- und Wasserwaren des Handels.

Bezeichnung	% H_2O	% Trockensubstanz	Spezifisch. Gewicht des Filtrates	Durchlaufzeit d. Kugel in Sekunden	Viscosität i. cp.	Viscosität i. cp., auf Trockensubstanz ber.	Trockenrückstand auf 10 ccm Filtrat ber.	Chloridgehalt auf 500 g Nudelmehl	Eigehalt nach Riffart-Keller (27)
1. Eiwaren									
Eiernudeln	10,09	89,91	1,0012	110,2	1,3335	1,4831	0,0612	1,4 g NaCl	2,0
„	10,00	90,00	1,0010	110,1	1,3334	1,4832	0,0618	1,4 g „	1,5
Suppen-einlagen	10,00	90,000	1,0011	110,2	1,3335	1,4831	0,0620	1,5 „ „	2,2
2. Wasserware									
Sternchen	9,95	90,05	1,0009	110,1	1,3332	1,4828	0,0627	1,1 „ „	—
Gemüsenudeln	12,04	87,69	1,0017	118,7	1,4357	1,6322	0,0537	1,2 „ „	—

sung eintritt. Im übrigen blieb auch bei den von mir hergestellten Wasserwaren ein Kochsalzzusatz ohne merklichen Einfluß auf die Zähflüssigkeit.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei selbst hergestellten Nudeln die Viscosität des wässerigen Filtrates keinewegs mit zunehmendem Eigehalt steigt, ganz gleich, ob es sich um Ganzei- oder Eigelbware handelt; eine Unterscheidung zwischen Ei- und Wasserware dürfte durch Messung der Viscosität allein nicht möglich sein. Ein Zusatz von Kochsalz bleibt ohne merklichen Einfluß auf die Zähflüssigkeit.

Die Ergebnisse der Viscositätsmessungen von Ei- und Wasserware des Handels sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Die Versuche wurden genau wie bei den selbst hergestellten Nudeln ausgeführt. Aus der Tabelle geht hervor, daß die Viscositätswerte bei Eiwaren des Handels durchweg niedriger waren, als bei selbst hergestellten Eierteigwaren. Dieses mag daran liegen, daß beim Fabrikationsprozeß der Eierteigwaren des Handels die Eiweißstoffe uns unbekannten Veränderungen unterworfen sind, die bei selbst hergestellten Nudeln wahrscheinlich nicht auftreten. Es könnte z. B. der Trocknungsprozeß eine große Rolle spielen; die von mir hergestellten Nudeln ließ ich bei Zimmertemperatur an der Luft trocknen, während die im Großbetrieb hergestellten Teigwaren doch einen wesentlich anderen Trocknungsprozeß durchlaufen.

Auffallend ist ferner, daß die wasserlöslichen Stoffe der Wasserware gegenüber denen des reinen Mehles (Tabelle 10) zugenommen haben; es ließe sich hieraus vielleicht schließen, daß bei dem Herstellungsprozeß der Wasserware geringe Mengen wasserlöslicher Stoffe gebildet werden.

Die Schwankungen in den Viscositätsmessungen der Nudeln, die einen verschiedenen Eigehalt besitzen, sind sehr gering. Sie ermöglichen keineswegs, etwa aus der Größe der Viscosität Rückschlüsse auf den Eigehalt der betr. Eierteigware zu ziehen. Es ergibt sich also nach Tabelle 13 die Schlußfolgerung, daß im Filtrat einer Eierteigware-Wassersuspension die Viscosität nicht analog dem erfolgten Zusatz von Ganzei oder Eigelb steigt. Die Stoffe, die durch den Eizusatz in die Nudeln gelangen, bedingen keine Erhöhung der Viscosität des wässrigen Filtrates.

3. Teilergebnisse.

1) Sowohl bei Eierteigwaren des Handels als bei selbst hergestellten Nudeln mit bekanntem Eigehalt läßt sich aus der Viscositätsbestimmung im Filtrat einer Teigware-Wassersuspension kein Rückschluß auf den Eigehalt der betr. Teigware ziehen.

2) Eine Unterscheidung zwischen Eierteigware oder Wasserware ist durch Messung der Zähflüssigkeit allein nicht möglich.

3) Bei Wasserware erfolgt eine Zunahme der wasserlöslichen Stoffe gegenüber denen des reinen Mehles.

b) Versuche in wässerig-salzsaurer Lösung.

Da die Viscositätsmessungen eines Filtrates von Eiware-Wassersuspension zu keinen brauchbaren Resultaten führten, versuchte ich — angeregt durch eine Arbeit von M. Daudert (26) — durch Behandeln der Teigware mit n/25 Salzsäure zu besseren Resultaten zu gelangen. Ich

glaubte, beim Arbeiten in wässerig-salzsaurem Medium die Stoffe erfassen zu können, die beim Eizusatz zu Teigwaren in die Nudeln gelangen und, wie bereits erwähnt, in wässeriger Lösung mit Hilfe der Viscosität nicht zu erfassen waren. Nach meiner Ueberlegung hätte dann eine Wasserware eine geringere Viscosität besitzen müssen, als eine Eierteigware. Zudem versuchte ich, die von den Nudeln nicht verbrauchte Salzsäuremenge titrimetrisch zu erfassen, um durch den Laugenverbrauch etwa unterscheiden zu können, ob eine Ei- oder Wasserware vorlag. Wie ich später zeigen werde, gelang es mir tatsächlich, ein Verfahren zu finden, bei dem man aus der Menge Lauge, die zur Rücktitration der ungebundenen Säure benötigt wird, den Eigehalt der betr. Teigware bestimmen kann. Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt :

10 g Nudeln, gemahlen und gesiebt, wurden in einem Erlenmeyerkölbchen mit 100 ccm n/25 Salzsäure übergossen (Pipette), und unter häufigem Umschütteln ½ Stunde stehen gelassen. Sodann wurde durch ein Faltenfilter klar filtriert und die Viscosität des Filtrats gemessen. 10 ccm des Filtrates wurden mittels n/4 Natronlauge gegen Methylorange als Indikator titriert. Schon rein äußerlich waren die Filtrate der Wasserware und der Eiware von einander verschieden; das Filtrat der Eiware war weniger dick und zähflüssig, als das Filtrat der Wasserware; dieser Unterschied machte sich besonders stark während des Filtrierens bemerkbar. Die Wasserware filtrierte langsamer als die Eiware, woraus ich schließen konnte, daß die Wasserware entgegen meinen Vermutungen wahrscheinlich eine höhere Viscosität aufweisen müsse, als die Eiware, wie auch die Resultate lt. Tabelle 14 beweisen. Die Eigehalte der in Tabelle 14 aufgeführten Eierteigwaren wurden nach der Methode von H. Riffart und H. Keller (27) stufenphotometrisch bestimmt.

Ich fand zunächst, daß die Wasserware des Handels eine höhere Viscosität besitzt, als die Eiware des Handels. Durch folgende Ueberlegung läßt sich dieses erklären :

Die Eiweißstoffe sind amphoterer Natur, d. h. sie vermögen im sauren Gebiete Säure, im alkalischen Gebiete Lauge zu binden. In den Eierteigwaren liegen nun Eiweißstoffe vor, deren Herkunft verschieden ist: einmal stammen diese Eiweißkörper aus dem zur Herstellung der Nudeln verwandten Mehle, ein weiterer Teil aus den zugesetzten Ganzei- oder Eigelbmengen, — während bei der Wasserware die aus dem Ei stammenden Eiweißstoffe fehlen. Im Mehl sind außer Eiweißkörpern noch andere Stoffe vorhanden, die mit Salzsäure reagieren, z. B. Stärke, die bekanntlich durch Salzsäure gespalten und gelöst wird. Versetze ich nun eine gemahlene Eierteigware mit Salzsäure, so bindet das Eiweiß des Mehles und des Eies Salzsäure, während bei einer Wasserware eine Säurebindung nur durch das Mehleiweiß erfolgt. Zur Lösung der Stärke bleibt also bei Eierteigwaren weniger Salzsäure zur Verfügung, als dieses bei Wasserware der Fall ist. Es wird demnach in letzterem Falle mehr Stärke gelöst, als bei Eierteigware, wodurch sich die erhöhte Viscosität eines Filtrates einer Salzsäure-Wasserwaresuspension erklären läßt. Interessant ist fernerhin, daß sich die unverbrauchte Salzsäuremenge mittels n/4 Lauge gegen Methylorange als Indikator titrieren läßt. Der Unterschied zwischen dem Laugenverbrauch zur Rück-

Tabelle 14.

Viscositätsmessungen in wässerig-salzsaurer Lösung.

Bezeichnung	% H_2O	% Trockensubstanz	% Typasche	Spezifisch. Gewicht des Filtrates	Durchlaufzeit d. Kugel in Sekunden	Viscosität i. cp.	Viscosität, auf Trockensubstanz berechnet	10 ccm Filtrat verbrauchen ccm n/4 Natronlauge:	Eigehalt
Eiware. Selbst hergestellte Teigware									
1 Ganzei	11,64	88,36	0,809	1,0003	139,6	1,6907	1,9134	1,6	1
2 „	11,18	88,82	0,835	1,0002	127,1	1,5392	1,7329	1,5	2
3 „	12,04	87,96	0,823	1,0001	134,3	1,6265	1,8491	1,5	3
Handelsware									
Eiernudeln	10,09	89,91	0,816	1,0038	126,2	1,5243	1,6953	1,4	2,1
Sternchen	10,37	89,63	0,824	1,0004	125,5	1,5199	1,8296	1,4	2,5
Eiernudeln	10,00	90,00	0,817	1,0002	123,6	1,4957	1,6620	1,5	2
Suppennudeln	10,00	90,00	0,829	1,0002	128,0	1,5501	1,6830	1,6	1,5
Hörnchen	10,37	89,63	0,816	1,0004	130,4	1,5793	1,7620	1,65	2,5
Wasserware. Selbst hergestellt.	12,23	87,77	0,800	1,0000	132,8	1,6083	1,8437	2,1	—
Handelsware									
Sternchen	12,00	88,00	0,795	1,0036	145,3	1,7553	1,9942	2,15	—
Gemüsenudeln	10,00	90,00	0,813	1,0002	131,4	1,5914	1,7682	2,15	—
„	10,09	89,91	0,789	1,0002	142,6	1,7270	1,9208	2,45	—

titration der ungebundenen Salzsäure bei Ei- oder Wasserware läßt eine Unterscheidung, ob Ei- oder Wasserware vorliegt, zu. Wie sich aus der angeführten Ueberlegung — Eierteigware bindet mehr Salzsäure als Wasserware — schließen läßt, müßte die Menge Salzsäure, die gebunden wird, von der Eimenge abhängig sein, die bei der Herstellung von Eierteigware verwandt wird. Diese Säurebindung dürfte wiederum nicht ohne Einfluß auf die Viscosität sein. Wie aber Tabelle 14 zeigt, entspricht dieser Rückschluß nicht den von mir gefundenen Resultaten. Zwischen den Nudeln, deren Eizusatz ein Ganzei auf 500 g Mehl beträgt, und der Eierteigware, bei der ein Zusatz von zwei Eiern auf die gleiche Menge Mehl vorgenommen wurde, zeigte sich zwar ein erheblicher Unterschied. Es gelang mir aber nicht, die gleiche Unterscheidung bei der mit drei Eiern hergestellten Ware zu treffen, da diese Nudeln höhere Viscosität besaßen, als die mit zwei Eiern hergestellten; eigentlich hätte hier eine Abnahme der Viscosität erfolgen müssen. Die Viscositäten der Eiwaren des Handels lagen im allgemeinen höher, als die der selbst hergestellten Eierteigware. Hierfür dürfte wohl eine uns unbekannte Veränderung der Eiweißstoffe beim Herstellungsprozeß der Handelsteigwaren verantwortlich zu machen sein. Auch die Wasserwaren des Handels entsprachen in ihren Viscositätswerten nur ungefähr den Viscositäten der selbst hergestellten Nudeln. Es zeigte sich also, daß in wässerig-salzsaurer Lösung nicht die gesamten Eiweißstoffe des Mehles und des Eies durch Messung der Viscosität erfaßt werden.

3. Teilergebnisse.

1) Wasserware des Handels besitzt im Filtrate einer wässerig-salzsauren Teigwaresuspension eine höhere Viscosität als Eierteigware, da bei letzterer ein Teil der Salzsäure durch das zugesetzte Eiereiweiß abgefangen wird. Zur Lösung der Stärke steht infolgedessen bei Eierteigwaren weniger Säure zur Verfügung.

2) Bei selbst hergestellten Nudeln entspricht die Abnahme der Viscosität in wässerig-salzsaurer Lösung nicht der verwandten Eimenge.

3) Die durch das Eiweiß nicht gebundene Salzsäure ist mittels Natronlauge titrierbar.

c) Versuche in alkoholisch-salzsaurer Lösung.

Da es mir nicht gelang, in wässerig-salzsaurem Medium alle Eiweißstoffe der Teigwaren zu erfassen, insbesondere, da sich keine genauen Unterschiede zwischen den Viscositäten bei Eierteigwaren mit verschiedenem Eigehalt feststellen ließen, versuchte ich, mit Hilfe von alkoholischer Salzsäure genauere Unterscheidungsmöglichkeiten zu erlangen. Bei der Bestimmung des Leitfähigkeitsabfalles bei Eierteigwaren hatte schon M. Daudert (26) darauf hingewiesen, daß er in alkoholisch-salzsaurer Lösung bessere und genauere Messungen durchführen konnte, als in wässerig-salzsaurer Lösung, da die wasserunlöslichen Eiweißstoffe, insbesondere die Globuline, in alkoholischer Lösung erfaßt wurden.

Ich stellte mir zunächst eine n/25 alkoholische Salzsäure her, indem ich die entsprechende Menge doppelt normale Salzsäure mit 96%igem Alkohol versetzte. Die Versuchsanordnung verlief analog dem beim Ar-

beiten in wässerig-salzsaurem Medium durchgeführten Verfahren. Um in etwa Rückschlüsse auf das Verhalten der Eiweißstoffe der Teigwaren in alkoholisch-salzsaurem Medium ziehen zu können, untersuchte ich zunächst einmal, wie sich Mehl bei dieser Versuchsanordnung verhalten würde.

Tabelle 15.
Viscositätsmessungen bei Mehl in alkoholisch-salzsauren Lösungen.

Mehltyp	% H_2O	% Typasche	Spezif. Gewicht des Filtrates	Durchlaufzeit d. Kugel in Sekunden	Viscosität i. cp.	Viscosität i. cp., auf Trockensubst. ber.
eizen-ehl:						
405	13,92	0,429	0,8149	138,5	1,8970	2,2038
502	13,67	0,518	0,8148	141,0	1,9313	2,2370
563	13,16	0,599	0,8132	133,0	1,8235	2,1000
artgrieß	13,30	0,820	0,8142	133,6	1,8307	2,1115
udelgrieß	13,37	0,823	0,8143	134,8	1,8471	2,1320
oggen-ehl:						
997	12,20	1,05	0,8160	134,4	1,8395	2,0952
997	12,80	1,05	0,8160	135,6	1,8560	2,1284

Wie Tabelle 15 zeigt, war ein Unterschied zwischen den Viscositäten der einzelnen Weizenmehltypen festzustellen. Die höher ausgemahlenen Mehle des Typs 563 zeigten niedrigere Viscositätswerte als die Typen 405 und 502; zwischen den beiden letzten Typen war ein Unterschied bei höher und niedriger ausgemahlenem Mehl jedoch gerade umgekehrt, da das Mehl Typ 502 eine höhere Viscosität besaß, als Mehl Typ 405. Die untersuchten Grieße wiesen hinsichtlich ihrer Viscositäten keine großen Sonderheiten auf: ihre Viscosität entsprach der eines Mehles von mittlerem Ausmahlungsgrad: etwa Typ 563. Auf Grund der Viscosität allein den Mehltyp bei Weizenmehlen zu bestimmen, erscheint mir kaum möglich, da die Unterschiede zwischen den Viscositäten der einzelnen Mehltypen doch verhältnismäßig gering sind. Desgleichen dürfte eine Unterscheidung zwischen Roggen- und Weizenmehl bei den angegebenen Verfahren sich nicht ermöglichen lassen, da die Zähflüssigkeiten, wie Tabelle 15 zeigt, in einander übergehen.

Da der Ausmahlungsgrad eines Weizenmehles beim Arbeiten in alkoholisch-salzsaurer Lösung anscheinend ohne sehr großen Einfluß auf die Zähflüssigkeit war, brauchte ich bei den nachfolgenden Untersuchungen der Eierteigware den Mehltyp nicht zu berücksichtigen, ebenso auch nicht die Art des zur Herstellung verwandten Grießes.

Wie die Untersuchungsergebnisse in Tabelle 16 zeigen, war kein großer Unterschied in den Viscositäten trotz des verschiedenen Eigehaltes der Eierteigwaren zu beobachten. Bei den selbst hergestellten Nudeln entsprach diejenige Eierteigware, die einen Eizusatz von 3 Ganzeiern erfahren hatte, nicht den bisherigen Beobachtungen. Da durch die Bindung der Salzsäure an das zugesetzte Eiprotein bei dieser Teigware weniger Säure zur Lösung der Stärke zur Verfügung stand, hätte diese Teigware die kleinste Viscosität aufweisen müssen. Sie zeigte jedoch eine höhere Viscosität, als diejenigen Nudeln, die ein oder zwei Ganzei auf 500 g Mehl enthalten. Auch die Handelseierteigwaren zeigten keine großen Unterschiede trotz des verschiedenen Eigehaltes.

Tabelle 16.

Viscositätsmessungen bei Teigwaren in alkoholisch-salzsaurer Lösung.

Bezeichnung	% H_2O	Spezif. Gewicht des Filtrates	Durchlaufzeit d. Kugel in Sekunden	Viscosität i. cp.	Viscosität auf Trockensubst. ber.	Eigehalt n. Riffart-Keller (27), auf 500 g
Selbst hergestellt						
1	9,71	0,8152	137,0	1,8760	2,0777	1,0
2	9,70	0,8150	133,5	1,8284	2,0247	2,0
3	9,83	0,8139	144,4	1,9790	2,1948	3,0
Handelsware						
1	10,30	0,8162	136,5	1,8680	2,0825	2,5
2	10,13	0,8143	130,1	1,7826	1,9835	2,0
3	12,13	0,8138	129,2	1,7708	2,0199	2,1
Wasserware						
1	10,90	0,8172	138,5	1,8953	2,1271	—
2	11,40	0,8181	147,7	2,0189	2,2787	—
3	11,20	0,8150	140,1	1,9188	2,1608	—

Die Wasserwaren, die ich untersuchte, besaßen zwar im allgemeinen eine höhere Viscosität, als die Eierteigwaren des Handels, im Vergleich zu den Viscositäten der Nudeln eigener Herstellung, insbesondere der Eierteigware, die einen Eigehalt von 3 Ganzeiern auf 500 g Mehl aufwies, waren jedoch die Unterschiede zu gering, um sofort zwischen Ei- und Wasserware unterscheiden zu können.

Teilergebnisse.

I.

1) Bei der Bestimmung der Viscosität des Filtrates einer Mehl-Wasser suspension kann durch Bestimmung der Viscosität allein ein sicherer Rückschluß auf die betr. Mehltype nicht gezogen werden.

2) Eine Bestimmung des Eigehaltes von Eierteigware im Filtrate einer Teigware-Wasseranschüttelung ist auf Grund der Viscosität allein nicht möglich. Die zugesetzten Eibestandteile machen sich im Filtrat durch Beeinflussung der Viscosität nicht in dem erwarteten Maße bemerkbar. Eine Unterscheidung zwischen Ei- oder gewöhnlicher Wasserware dürfte kaum möglich sein.

II.

1) Beim Arbeiten in wässerig-salzsaurem Medium lassen sich nur geringe Unterschiede der Viscositäten feststellen, wenn auch die Wasserware häufig eine höhere Viscosität aufweist.

2) Die durch die Eiweißstoffe der Teigwaren nicht gebundene Salzsäure läßt sich zurücktitrieren. Eine Unterscheidung zwischen Eier- oder Wasserware ist durch den unterschiedlichen Laugenverbrauch möglich.

III.

Durch Anwendung einer alkoholischen Salzsäure nimmt die Viscosität des Filtrates einer Mehl- oder Teigwaresuspension zu. Eine für die Praxis brauchbare Methode, auf Grund der Viscosität den Eigehalt bei Teigwaren zu bestimmen, ließ sich nicht finden.

C. Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren durch ein titrimetrisches Verfahren.

I. Bisherige Verfahren zur Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren.

Bei der Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren ging man meistens von dem Gedanken aus, einen Stoff zu isolieren und quantitativ zu erfassen, der allein vom Ei herrührte. J. Tillmans, H. Riffart und A. Kühn (28) bringen in ihrer Arbeit „Neue quantitative Bestimmung von Cholesterin und Lecithin und ihre Anwendung in der Lebensmittelchemie, insbesondere zur Beurteilung eihaltiger Erzeugnisse" einen kurzen Ueberblick über die bisherigen Methoden.

Hiernach beruhen die meisten bisherigen Verfahren auf der Bestimmung der Lecithinphosphorsäure des Eies. Durch Anwendung von heißem Alkohol, der den Lecithalbuminkomplex unter Koagulation des Eiweißes abspaltet, gelang es A. Juckenack (29), die gesamte Lecithinphosphorsäure des Eies zu erfassen, was vordem durch einfache Aetherextraktion nicht möglich war. Da das Verfahren von A. Juckenack (29) ziemlich zeitraubend ist, hat es nicht an Versuchen gefehlt, diese Methode zu vereinfachen. J. Tillmans, H. Riffart und A. Kühn (28) machten den Vorschlag, mit Hilfe von Strychnin-Molybdänsäure die Phosphorsäure zu

fällen, und zwar in einem alkoholischen, durch Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd mineralisierten Auszug. Die Größe des Strychnin-Molybdänphosphorsäurekomplexes soll sich hierbei günstig auf die Verringerung der Fehlergrenzen auswirken. Da die Autoren beim Lagern von Eierteigwaren eigener Herstellung im Gegensatz zu Handelseierteigwaren einen Rückgang der Lecithinphosphorsäure beobachteten, versuchten sie, einen anderen Bestandteil des Eies zur Beurteilung von Eierteigwaren heranzuziehen, der diesen Veränderungen nicht unterworfen war. Ihre Versuche gaben die Möglichkeit, das Cholesterin zur Ermittlung des Eigehaltes in Eierteigwaren zu erfassen, wobei dieses als Digitonid gefällt wurde. Nach diesem Verfahren, das späterhin auf Grund von Versuchen von Yusada (30) verbessert wurde, wurde das isolierte Cholesterindigitonid mit Chromschwefelsäure oxydiert, und der zur Oxydation benötigte Verbrauch an Chromschwefelsäure erfaßt. Da dieses Verfahren nur bei allergrößter Sorgfalt anwendbar ist, weil geringe Spuren organischer Substanz genügen, den Verbrauch an Chromschwefelsäure zu erhöhen, schlugen H. Riffart und H. Keller (27) vor, mit Hilfe des Stufenphotometers nach Zeiß den Cholesteringehalt zu erfassen. Hierbei wird die durch Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Cholesterin hervorgerufene Blau-Grünfärbung stufenphotometrisch gemessen. Dieses sehr brauchbare Verfahren spricht leider auch auf die Phytosterine an, die bei Verwendung von Sojamehl oder Sojalecithin in die Eierteigware gelangen. Der hierbei gleichfalls durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure hervorgerufene blaue Farbton täuscht einen Mehrgehalt an Ei vor. Die übrigen erwähnten Verfahren schließen diese Fehlerquelle auch nicht aus.

Durch das im hiesigen Institut von M. Daudert (26) ausgearbeitete Verfahren, mittels eines Leitfähigkeitsabfalles den Eigehalt in Nudeln zu bestimmen, gelang es, eine Methode zu finden, die auf etwa zugesetztes Lecithin zu Teigware nicht anspricht, und eine Bestimmung des Eigehaltes in Nudeln zuläßt. Die verhältnismäßig komplizierte Apparatur, deren Anwendung dem weniger Geschulten gewisse Schwierigkeiten bereitet, veranlaßte mich, nach einem Verfahren zu suchen, das bei Verwendung ganz einfacher Mittel eine genaue Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren zuläßt.

II. Ausarbeitung neuer Verfahren.

a) Versuche mit wässeriger Salzsäure.

Schon bei der Bestimmung der Viscosität von Teigwaren in wässerig-salzsaurem Medium hatte ich die Beobachtung gemacht, daß sich die durch das Eiweiß nicht gebundene Salzsäure mittels n/4 Natronlauge zurücktitrieren ließ, so daß zwischen einer Ei- oder Wasserware unterschieden werden konnte. Ob allerdings dieses Verfahren zur Ermittlung des Eigehaltes herangezogen werden konnte, mußte erst durch genaue Versuche eingehend geprüft werden. Die Versuche wurden zunächst in wässerig-salzsaurer, sodann in alkoholisch-salzsaurer Lösung vorgenommen und wie folgt ausgeführt: 10 g fein gesiebtes Nudelmehl — ein mehrmaliges Sieben und

Zermahlen der härteren Bestandteile ist unbedingt erforderlich! — wurden in einem durch Glasstopfen verschließbaren Erlenmeyerkölbchen mit 100 ccm n/25 Salzsäure (Pipette) übergossen, und unter häufigem Schütteln ½ Stunde stehen gelassen. Sodann wurde durch ein Faltenfilter vollkommen blank filtriert. 20 ccm des Filtrates wurden mit n/10 Natronlauge bis zum Beginn der durch ausfallendes Eiweiß bedingten Trübung (schwache Opaleszenz) titriert.

Zunächst hatte ich versucht, durch Zugabe eines Indikators einen genauen Umschlag zu erreichen, indem ich die zu titrierende Lösung mit Phenolphthalein versetzte und auf „rosa" titrierte. Da ich aber hierbei keine großen Unterschiede zwischen Ei- oder Wasserware fand, versuchte ich durch Zugabe von Methylorange, den Umschlagspunkt zu verschieben. Hierbei machte ich die Beobachtung, daß nach Zugabe einiger Tropfen Natronlauge über den Umschlagspunkt des Indikators hinaus stets eine Trübung durch ausgeschiedenes Eiweiß erfolgte. Da Eiweiß infolge seiner amphoteren Natur im sauren Gebiete Säure, im alkalischen Lauge bindet, wurde ein Teil der Lauge durch ausgeschiedenes Eiweiß gebunden, ehe der Umschlag des Phenolphthaleins erfolgte. Wie aus nachfolgender Tabelle 17 hervorgeht, läßt bei Verwendung von Phenolphthalein als Indikator der Verbrauch an n/10 Natronlauge keine genaue Unterscheidung zu, ob Ei- oder Wasserware vorliegt. Diese Unterscheidung dürfte auch lt. Tabelle 17 bei der Verwendung von Methylorange schwer möglich sein, da die Werte z. T. ineinander übergehen. Nimmt man aber die beginnende Trübung durch sich ausscheidendes Eiweiß als Endpunkt der Titration an, so ist eine Unterscheidung, ob Ei- oder Wasserware vorliegt, möglich, wenn auch der Unterschied im Verbrauch an n/10 Lauge bei Ei- und Wasserware nicht besonders groß war. Wahrscheinlich wurde zu wenig wasserlösliche Stickstoffsubstanz des Eies durch die verdünnte Salzsäure erfaßt.

Tabelle 17.

Titrationsergebnisse bei Verwendung von Methylorange oder Phenolphthalein als Indikatoren.

Bezeichnung	20 ccm Filtrat + Phenolphthalein verbrauchen ccm n/10 Natronlauge	20 ccm Filtrat + Methylorange verbrauchen ccm n/10 Natronlauge	20 ccm Filtrat ohne Indikator verbrauchen ccm n/10 Natronlauge
Eiware:			
Eiernudeln	7,3	6,3	6,35
Eiersuppennudeln	7,0	5,9	6,10
Eiernudeln	7,3	6,0	6,35
Ei—Ei	7,2	6,1	6,40
Wasserware:			
Gemüsenudeln	8,25	6,75	6,80
Suppensternchen leicht gefärbt	7,35	6,40	6,60
Suppeneinlagen leicht gefärbt	7,65	6,40	6,60

b) Versuche mit alkoholischer Salzsäure.

1) n/25 alkoholische Salzsäure.

Um bessere Resultate zu erzielen, setzte ich meine Versuche mit alkoholischer Salzsäure fort. Ich verfuhr dabei genau wie beim Arbeiten in wässerig-salzsaurem Medium, nur verwandte ich zur Anschüttelung des Teigwarenmehles n/25 alkoholische Salzsäure, die ich durch Verdünnen von doppelt normaler wässeriger Salzsäure mit 96%igem Alkohol herstellte.

Tabelle 18.

Titrationsergebnisse von Weizen- und Roggenmehl.

Bezeichnung	% H_2O	% Typasche	p_H des Filtrates	20 ccm Filtrat verbr. ccm n/10 NaOH	p_H der titriert. Lösung
Weizenmehl					
Typ 405	13,92	0,429	1,50	2,18	2,06
„ „	13,00	0,430	1,51	2,15	1,98
„ 502	13,67	0,518	1,49	1,85	2,03
„ 563	13,16	0,599	1,61	1,73	2,00
„ 563	14,25	0,604	1,51	1,65	1,96
Hartweizengrieß ganz	13,30	0,820	1,53	2,50	1,98
„ gemahl.	13,30	0,816	1,60	2,20	2,03
Dunst	13,37	0,823	1,60	2,80	2,10
Roggenmehl					
Typ 997	12,20	1,04	1,51	1,60	2,01
„ 997	12,80	1,02	1,50	1,50	2,00
„ 997	12,80	1,02	1,54	1,45	2,06

Zunächst erschien mir von Wichtigkeit, einmal das Verhalten der verschiedenen Mehlarten bei dem angegebenen Verfahren zu untersuchen. Ferner wurde die Wasserstoffionenkonzentration sowohl des Filtrates als auch der titrierten Lösung mit Hilfe der Wasserstoffelektrode bestimmt, um hieraus etwas über die bei der Titration ausfallenden Stoffe zu erfahren. Ich stellte mir ein Filtrat des zur Untersuchung verwandten Mehles — es wurde Weizen- und Roggenmehl untersucht — nach dem bereits beschriebenen Verfahren her. Gegenüber den Filtraten von wässerig-salzsauren Anschüttelungen zeigten diese den Vorteil, viel schneller zu filtrieren. Nur in wenigen Fällen war das Filtrat durch mitgerissene Mehlteilchen verunreinigt, die sich durch nochmaliges Filtrieren leicht beseitigen ließen. Wie Tabelle 18 zeigt, benötigt im allgemeinen das Filtrat des Weizenmehles bis zur Ausscheidung des Eiweißes mehr Natronlauge, als das des Roggenmehles. Der Typ 405 benötigt einen deutlichen Mehrverbrauch an Natronlauge als Typ 563. Die Weizengrieße, deren Filtrate zur Titration 2,5 bis 2,8 ccm Natronlauge gebrauchten, wiesen einen Mehrverbrauch an Lauge

auf, was mit der Bindung einer geringeren Menge zugesetzter Salzsäure gleichbedeutend ist.

Bei den Weizenmehlen dürfte es wohl bei größerer Erfahrung gelingen, auf Grund der Titration zwischen den einzelnen Mehltypen zu unterscheiden. Nach dem Untersuchungsergebnis bindet das Weizenmehl mit zunehmendem Aschegehalt mehr Salzsäure, das Filtrat benötigt demnach weniger ccm Natronlauge zur Titration. Auffallend ist die Tatsache, daß die durch die Titration hervorgerufene Trübung bei Weizenmehl und Roggenmehl bei ungefähr der gleichen p_H-Stufe erfolgt. Die die Trübung hervorrufenden Stoffe dürften wohl bei den beiden Mehlarten gleicher Natur sein, was auch für die untersuchten Grieße gilt. Die Wasserstoffionenkonzentration des untitrierten Filtrates zeigte zwischen den einzelnen Mehlarten keine großen Unterschiede.

Beim Versetzen des Filtrates von Roggenmehlauszügen mit alkoholischer Kalilauge machte ich die Beobachtung, daß sich ein schwach gelb gefärbter Stoff abschied, der sich in heißem Alkohol und auch in Wasser klar löste. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich, daß nach dem Invertieren mit 25%iger Salzsäure eine Reduktion von Fehlingscher Lösung eintrat. Hieraus ergab sich, daß es sich bei dem erwähnten Körper um das von J. Tillmans im Roggenmehl festgestellte Trifructosan handelte. Bei Weizenmehl blieb beim Zusatz von alkoholischer Kalilauge zum Filtrat die Fällung aus. Da nach meinen Versuchsergebnissen offenbar die Natur der Eiweißstoffe, die im Mehle vorhanden sind, bei der Salzsäureabsorption eine Rolle spielt, beschäftigte ich mich mit der Frage, in welcher Form wohl das Eiweiß in Eierteigwaren vorliegt.

Bei der Herstellung der Teigwaren treffen zwei Eiweißarten verschiedener Herkunft zusammen: Eiweiß des Mehles und Eiweiß des Eies. Es wirft sich nun die Frage auf: reagieren diese Eiweißstoffe verschiedener Herkunft miteinander oder besteht in Eierteigware der Proteinkörper des Mehles neben dem Proteinkörper des Eies? Ferner: ist das Eigelb oder das Eiklar für die Salzsäurebindung des Eies verantwortlich zu machen? Ich stellte deshalb folgende Versuche an:

Eierteigwaren sollen nach den Handelsvorschriften mindestens 1¼ Ei auf 500 g Mehl enthalten. Bei einem Durchschnittsgewicht von 50 g ergibt sich nach Röttger (31) für ein Ei eine Eiweißmenge von 29 g. Da 1¼ Ei 36,25 g Eiweiß enthält, sind in 500 g Nudeln mindestens 36,25 g Eiweiß aus dem Ei stammend enthalten, in 10 g Nudelmehl wären demnach 0,73 g Hühnereiweiß vorhanden. Ich schüttelte nun 0,73 g frisches Hühnereiweiß mit 50 ccm doppelt destilliertem Wasser an (Lösung 1). 10 g Mehl wurden gleichfalls mit 50 ccm doppelt destilliertem Wasser unter häufigem Schütteln ½ Stunde stehen gelassen (Lösung 2). Beide Anschüttelungen wurden klar filtriert. In einem Reagenzglase wurden nun gleiche Raumteile der Lösung 1 mit Lösung 2 versetzt: es bildete sich ein Niederschlag, der allmählich dichter wurde und sich schließlich an den Wandungen und auf dem Boden des Reagenzglases absetzte. Die Fällung konnte noch durch Zugabe von Alkohol verstärkt werden. In analoger Weise stellte ich den gleichen Versuch mit Eigelb an. Da in 1¼ Ei 18,75 g Eigelb enthalten sind, in 10 g Nudeln demnach 0,375 g, schüttelte ich diese Menge mit Wasser an, ließ

½ Stunde stehen und filtrierte. Beim Zusatz der gleichen Menge des Filtrates einer Mehl-Wassersuspension (Lösung 2) trat gleichfalls eine Fällung auf. Es waren also sowohl im Eiweiß als auch im Eigelb Stoffe vorhanden, die in gleicher Weise mit dem Filtrat von Mehl-Wassersuspensionen eine Fällung bedingten. Ich stellte also fest, daß sich die colloiden Lösungen von Eiweißstoffen verschiedener Herkunft gegenseitig ausfällen — wohl eine Folge der gegensätzlichen elektrischen Ladung.

Da bei der Herstellung der Eiernudeln zum Anteigen der Mehlmasse Wasser zugesetzt wird, also eine Mehl-Wassersuspension, wenn auch in hoher Konzentration, vorhanden ist, so dürfte wohl im Hinblick auf die von mir ausgeführten Versuche in Eierteigwaren kaum der Eibestandteil für sich neben den Proteinen des Mehls bestehen. Es wird vielmehr eine Reaktion zwischen diesen Proteinen verschiedener Herkunft auftreten — und erst dieses Endprodukt als Eiweißstoffe der Eierteigwaren gelten können. Ob allerdings eine quantitative Umsetzung der Proteinstoffe unter einander stattfindet, ist schwer zu entscheiden, da es von dem Eigehalt der betr. Teigware abhängt, ob das eine oder das andere Protein im Ueberschuß vorhanden ist.

Welcher Bestandteil des Eies für die bei der Titration auftretende Trübung verantwortlich wäre, stellte ich durch Titration und Messung der p_H-Stufe des reinen wie auch des titrierten Filtrates von Eigelb- und Eiklaranschüttelungen fest. Ich untersuchte gleichfalls Wasserware eigener Herstellung, Wasserware des Handels, Eiware eigener Herstellung und des Handels sowie Nudeln mit Sojalecithinzusatz nach der angegebenen Methode.

Wie nachfolgende Tabelle 19 zeigt, benötigt das Filtrat des reinen Hühnereiweißes die größte Menge Natronlauge zur Titration — es ist also am wenigsten Salzsäure gebunden worden; die p_H-Stufe des ausfallenden Eiweißes liegt im alkalischen Gebiete, während die der anderen Untersuchungsobjekte wohl als stark sauer bezeichnet werden kann.

Sowohl bei Eigelb, Ganzei als auch bei Eiware eigener Herstellung und des Handels zeigt nach Tabelle 19 die p_H-Stufe der titrierten Lösung weitestgehende Uebereinstimmung: $p_H = 1{,}74$. Bei den Mehlen, Nudeln mit Lecithinzusatz, Wasserware des Handels und eigener Herstellung ist die Wasserstoffionenkonzentration der titrierten Lösung mit $p_H = 2{,}02$ als praktisch übereinstimmend anzusehen. Es ergibt sich also die Schlußfolgerung, daß bei den untersuchten Stoffen, die Eigelb enthielten, die durch die Titration hervorgerufene Trübung bei $p_H = 1{,}73$ auftrat, während — abgesehen von reinem Hühnereiweiß — bei den anderen Untersuchungsobjekten eine Verschiebung der p_H-Stufe: $p_H = 2{,}02$ erfolgte.

Die bei der Titration des Filtrates von alkoholischer Salzsäure-Eierteigwaresuspension durch Zusatz von Natronlauge hervorgerufene Trübung dürfte demnach durch Stoffe bedingt werden, die für Eigelb spezifisch sind — bei Wasserware durch Stoffe, die aus dem Mehle stammen.

Die Wasserstoffionenkonzentration der titrierten Filtrate ist im allgemeinen auffallend hoch. L. Michaelis (32) gibt für Serumalbumin den isoelektrischen Punkt mit $p_H = 4{,}7$ an; für Eiereiweiß mit $p_H = 4{,}8$ gilt nach S. P. Sörensen (33) ungefähr die gleiche p_H-Stufe. Da ich bei meinen

Tabelle 19.

Messungen der Wasserstoffionenkonzentration bei Anwendung n/25 alkoholischer Salzsäure.

Bezeichnung	p_H des Filtrates	20 ccm Filtr. verbrauchen ccm n/10 NaOH	p_H d. titr. Filtrates	angewandte Mengen
n/25 alkohol. HCl	1,23			
Eiweiß	1,45	7,70	7,72	0,73 g/100 ccm HCl
Eigelb	1,29	1,45	1,74	0,375 „/ „ „ „
Ganzei	1,28	1,25	1,76	1,105 „/ „ „ „
Eiernudeln selbst hergest.	1,46	1,05	1,73	10,0 „/ „ „ „
Eiernudeln Handel	1,50	1,30	1,76	10,0 „/ „ „ „
Lecithinnudeln	1,42	2,25	2,03	10,0 „/ „ „ „
Weizenmehl	1,51	2,05	2,06	10,0 „/ „ „ „
Roggenmehl	1,51	1,50	2,01	10,0 „/ „ „ „
Wasserware selbst hergest.	1,33	2,70	2,00	10,0 „/ „ „ „
Wasserware Handel	1,26	3,05	2,03	10,0 „/ „ „ „

Tabelle 20.

Teigwaren eigener Herstellung + n/25 alkohol. HCl.

Bezeichnung Eigehalt	% H_2O	% Trockensubstanz	20 ccm Filtrat verbrauch. ccm n/10 NaOH	p_H der titr. Lösung
1 Ganzei	9,71	90,29	1,60	1,74
2 „	9,70	90,30	0,90	1,73
3 „	9,83	90,17	0,65	1,73
1 „	10,46	89,54	1,40	1,76
2 „	10,55	89,45	0,80	1,74
3 „	10,83	89,17	0,45	1,73
1 „	10,94	89,06	1,38	1,73
2 „	11,40	88,60	0,94	1,74
3 „	11,00	89,00	0,42	1,73
1 Eigelb	9,83	90,17	1,85	1,76
2 „	9,70	90,30	1,10	1,76
3 „	9,71	90,29	0,50	1,73
Lecithin 2%	10,40	98,60	2,25	2,03

Versuchen alkoholische Salzsäure verwandte, wäre es möglich, daß beim Arbeiten in diesem Medium eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes des Eiweißes auftrat.

Wie sich aus der Tabelle fernerhin ergibt, ist zwischen dem Laugenverbrauch der Filtrate von Eiwaren und Wasserwaren des Handels ein auffallender Unterschied zu beobachten. Auch ein Lecithinzusatz von 2% zur Wasserware eigener Herstellung täuscht keinen Eizusatz vor, da der Laugenverbrauch von 2,25 ccm n/10 NaOH sich deutlich von der Eiware abhebt. Diese Unterschiede veranlaßten mich, einmal Eierwaren eigener Herstellung mit bekanntem Eizusatz nach dem angegebenen Verfahren zu untersuchen, um hieraus vielleicht Standardwerte für die Bestimmung des Eigehaltes bei Eierteigwaren ableiten zu können.

Aus der Tabelle 20 ist zu ersehen, daß zunächst ein ziemlicher Unterschied zwischen dem Verbrauch an Natronlauge besteht, je nachdem eine Teigware mit 1, 2 oder 3 Ganzeiern hergestellt wurde. Der Unterschied beträgt, im Mittelwert berechnet:

1	Ganzei-Ware	verbraucht	1,53	ccm	n/10	NaOH,
2	„	„	„	0,98	„	„	„
3	„	„	„	0,56	„	„	„

Allerdings zeigt die Tabelle 20, daß diese Mittelwerte häufig über- oder auch unterschritten werden, was besonders bei der nur mit Eigelb hergestellten Ware zu beobachten ist. Die unter Verwendung von Eigelb hergestellten Eierteigwaren zeigten ein geringeres Bindungsvermögen für Säure, als die Ganzeiware. Doch dürfte heute — wie auch M. Daudert (26) feststellt — wohl meistens Ganzeimasse zur Herstellung der Eierteigwaren im Großbetrieb Verwendung finden. Bei den später angeführten Versuchen konnte ich diese Feststellung Dauderts bestätigt finden. Die Sojalecithin enthaltenden Nudeln täuschten keinen Eigehalt vor, was auch die p_H-Stufe des Filtrates zeigt, die mit der von Wasserware übereinstimmt. Bei Ei- und Wasserwaren des Handels, die ich anschließend untersuchte, stellte ich gleichfalls Schwankungen im Laugenverbrauch bei Eierteigwaren fest, die den gleichen Eigehalt besaßen. Lt. Tabelle 21 herrschte zwar bei einem Eigehalt von 2 Eiern auf ½ kg Mehl eine Uebereinstimmung mit selbst hergestellten Teigwaren, da der Laugenverbrauch von 1 ccm n/10 NaOH sehr nahe an die in Tabelle 20 gefundenen Werte herankommt. Es fällt jedoch der Wert 1,25 ccm n/10 NaOH für 2,1 Ei und 0,99 ccm n/10 NaOH für 2,5 Ei etwas aus dem Rahmen.

Grundlegende Unterschiede bestehen jedoch lt. Tabelle 21 im Laugenverbrauch des Filtrates von Eier- oder Wasserware. Es ist daher ohne weiteres aus dem Laugenverbrauch zu unterscheiden, ob eine Ei- oder Wasserware vorliegt.

Bei Anwendung von n/25 alkoholischer Salzsäure dürften sich zwar Anhaltspunkte für den Eigehalt ergeben, doch scheint mir eine genaue Bestimmung des Eigehaltes nicht möglich. Als Vorprüfung dürfte die Methode wohl brauchbar sein, da sie außerdem eine genaue Unterscheidung zwischen Ei- oder Wasserware ermöglicht.

Tabelle 21.

Verhalten von Ei- und Wasserware des Handels bei Anwendung n/25 alkoholischer Salzsäure.

Bezeichnung	% H_2O	20 ccm Filtrat verbrauch. ccm n/10 NaOH	p_H der titriert. Lösung	Cholesterin nach Riffart-Keller, mg-%	entspricht Eigehalt auf 500 g Mehl
Eiware					
1	10,13	1,00	1,76	93,72	2,0
2	10,30	0,88	1,74	94,21	2,0
3	10,30	1,25	1,72	98,40	2,1
4	9,40	0,92	1,73	99,33	2,1
5	11,40	0,98	1,74	93,72	2,0
6	9,40	0,99	1,73	118,80	2,5
Wasserware					
1	11,00	2,95	2,04	—	—
2	10,30	3,05	2,05	—	—
3	11,20	3,10	2,10	—	—

2) n/10 alkoholische Salzsäure.

Durch Erhöhung der Salzsäurekonzentration versuchte ich, genauere Ergebnisse bei Eierteigwaren zu erhalten, und setzte meine Versuche an Teigwaren des Handels mit n/10 alkoholischer Salzsäure fort. Die alkoholische Salzsäure wurde durch Verdünnen der entsprechenden Menge doppelt normaler Salzsäure mit 96%igem Alkohol hergestellt. Die Untersuchungsmethode blieb hierbei die gleiche.

Tabelle 22.

Eiware eigener Herstellung + n/10 alkoholische HCl.

Eigehalt Ganzei	% H_2O	% Trockensubstanz	20 ccm Filtrat verbrauch. ccm n/10 NaOH
1	10,46	89,54	0,78
2	10,55	89,45	0,35
3	10,83	89,17	0,10
1	10,94	89,06	0,70
2	11,40	88,60	0,32
3	11,00	89,00	0,05

Es ergaben sich lt. Tabelle 22 zwar brauchbare Unterschiede zwischen einer Teigware, die einen Eigehalt von 1 Ganzei oder 2 Ganzeiern aufwies,

doch war der Unterschied zwischen einem Zusatz von 2 oder 3 Eiern weniger befriedigend.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode für die Praxis zu untersuchen, führte ich einige Messungen an Ei- und Wasserware des Handels durch. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 23 zusammengestellt. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß zwischen den nach dem stufenphotometrischen Verfahren von Riffart-Keller (27) ermittelten Eigehalten und den von mir bestimmten Werten unter Zugrundelegung der Werte der Tabelle 22 nur geringe Abweichungen bestehen. Jedes Verfahren zur Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren wird mit einer Fehlergrenze von ¼ Ei zu rechnen haben. Unter den von mir untersuchten Eierteigwaren zeigten 2 Proben, die zudem noch künstlichen Farbstoff enthielten, aber als Eiware deklariert waren, einen auffallend hohen Verbrauch an Natronlauge. Die stufenphotometrische Messung ergab, daß es sich um Wasserwaren handelte, die zwar einen ganz geringen Eigehalt aufwiesen, aber dem geforderten Eigehalt von 1¼ Ei auf 500 g Mehl keineswegs entsprachen. Der fehlende Eigehalt war bei diesen Proben durch künstlichen Farbstoff vorgetäuscht worden. Eine positive Unterscheidung zwischen Ei- und Wasserware des Handels ist also durch Bestimmung des Laugenverbrauches im Filtrate einer Eiware — n/10 alkoholisch. Salzsäuresuspension sofort möglich.

Weiterhin liefert die Anzahl ccm n/10 NaOH, die zur Titration der ungebundenen Salzsäure im Filtrate benötigt werden, ziemlich genaue Anhaltspunkte für die Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren des Handels.

Durch noch größere Konzentration der Salzsäure — ich verwandte n/5 alkoholische Salzsäure — war keine bessere Unterscheidungsmöglichkeit gegeben, da die selbst hergestellten Eierteigwaren einen Verbrauch von 0,1—0,15 ccm n/10 NaOH zeigten. Wasserware benötigte 1,0 ccm n/10 Natronlauge zur Titration von 20 ccm Filtrat. Die Säurekonzentration erwies sich als zu stark und ließ keine Bestimmung der Eigehalte zu.

3. Teilergebnisse.

1) Bei den im alkoholisch-salzsauren Medium ausgeführten Versuchen ist sowohl bei n/25 als auch bei n/10 alkoholischer Salzsäure durch Bestimmung der unverbrauchten Säure mittels n/10 Natronlauge eine direkte Unterscheidung zwischen Ei- oder Wasserware möglich.

2) Eine ziemlich genaue Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren des Handels läßt sich durch Verwendung von n/10 alkoholischer Salzsäure durchführen.

3) Ein Lecithinzusatz täuscht bei den angeführten Methoden keinen Eigehalt vor.

4) Im Filtrat von Mehlanschüttelungen mit n/25 alkoholischer Salzsäure ist bei Roggenmehl Trifructosan nachweisbar.

5) Die Trübung, die bei der Titration des Filtrates von Eiware auftritt, ist durch Eigelb bedingt.

6) Colloide Lösungen von Eiweißstoffen verschiedener Herkunft fällen sich gegenseitig aus.

Tabelle 23.

Verhalten von Ei- und Wasserware des Handels bei Anwendung von n/10 alkoholischer Salzsäure.

Bezeichnung	% H_2O	% Trockensubstanz	20 ccm Filtrat verbrauchen ccm n/10 NaOH	entspricht Eigehalt von	Cholesterin nach Riffart-Keller (27) mg-%	entspricht Eigehalt von	künstlicher Farbstoff
Eiware				—			
Eimakkaroni	10,13	89,97	0,4	—	93,72	2,0	—
Eiernudeln	10,30	89,70	0,3	—	118,90	2,5	—
Eiernudeln	9,01	91,00	0,4	—	117,00	2,5	—
Eiersternchen	9,40	90,60	0,5		118,80	2,5	—
Eiernudeln	12,62	87,38	0,4	1,5	117,00	2,5	—
Eiernudeln	11,20	88,20	2,0	1,5	35,64	0,4	+
Eierhörnchen	12,13	87,87	0,6	—	99,33	2,1	—
Eiernudeln	12,20	87,80	2,0	1,5	31,81	0,3	+
Eierteigware	11,40	88,60	0,55	—	93,72	2,0	—
Suppeneinlag.	10,90	89,10	0,6	2,0	93,70	2,0	—
Wasserware				1,75			
Nudeln	10,51	89,49	2,9	2,0	—	—	+
Gemüsenudeln	10,25	89,75	3,2	2,2	—	—	+
Fadennudeln	10,49	89,51	2,7	2,0	—	—	+
Sternchen	11,00	89,00	2,8	—	—	—	+
Hörnchen	11,00	89,00	3,2		—	—	+

c. Versuche mit n/10 alkoholischer Lösung von Sulfosalicylsäure.

Sulfosalicylsäure ist eines der bekanntesten Eiweißfällungsreagenzien. Ihre vielseitige Verwendung bei allen Untersuchungen, die eine Eiweißfällung bedingen, veranlaßte mich, ihre Brauchbarkeit zur Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren zu prüfen. Die zur Fällung des Eiweißes nicht verbrauchte Säure wollte ich mit n/10 Natronlauge erfassen, um aus dem Laugenverbrauch den ungefähren Eigehalt in Eierteigwaren analog den Versuchen in alkoholischer Salzsäure bestimmen zu können.

Durch Auflösen von 25,4137 g Sulfosalicylsäure in 96%igem Alkohol zu 1 l Lösung stelle ich mir eine n/10 Lösung her. 10 g fein gesiebtes Nudelmehl wurden in einem durch Glasstöpsel verschließbaren Erlenmeyer mit 100 ccm (Pipette) n/10 alkoholischer Sulfosalicylsäure übergossen, unter häufigem Umschütteln ½ Stunde stehen gelassen und durch ein Faltenfilter vollkommen blank filtriert. 20 ccm des klaren Filtrates wurden mit n/10 NaOH bis zur beginnenden Trübung (schwache Opaleszens) titriert. Es wurde also das gleiche Verfahren wie bei der Anwendung von alkoholischer Salzsäure benutzt.

Ich führte zunächst Versuche mit Filtraten von Mehlanschüttelungen durch, die ich nach dem angegebenen Verfahren herstellte. Lt. Tabelle 24 ist der Verbrauch des Filtrates an Natronlauge von dem Typ des betreffenden Mehles abhängig. Je niedriger der Mehltyp ist, desto weniger Säure wird gebunden, um so mehr Natronlauge wird zur Titration benötigt.

Tabelle 24.

Weizen- und Roggenmehl + n/10 alkoholische Lösung von Sulfosalicylsäure.

Bezeichnung	% Trockensubstanz	p_H des Filtrates	20 ccm Filtrat verbr. ccm n/10 NaOH	p_H der titrierten Lösung	% Typasche auf Trockensubstanz berechn.
Weizenmehl					
Typ 405	85,24	0,994	3,10	1,42	0,384
„ „	86,08	1,030	3,10	1,42	0,429
„ 502	86,33	0,960	2,40	1,33	0,518
„ „	87,60	0,995	2,40	1,45	0,480
„ 563	86,87	1,060	2,20	1,35	0,595
„ 812	88,10	0,990	1,50	1,45	0,809
„ 1050	88,10	0,950	1,20	1,35	0,900
Nudelgrieß	87,98	0,980	2,70	1,45	0,823
Roggenmehl					
Typ 997	87,20	0,980	2,95	1,38	1,020
„ „	87,40	0,976	3,30	1,38	1,020

Der als Nudelgrieß bezeichnete Grieß benötigt zur Bindung 2,70 ccm n/10 Lauge und fällt — wenn man Anzahl ccm Natronlauge und Aschegehalt miteinander vergleicht — aus dem Rahmen des üblichen Verbrauches. Roggenmehl zeigt bei dem einen Typ 997 einen höheren Verbrauch an n/10 Lauge als Weizenmehl; das Filtrat des Roggenmehlauszuges wies im Gegensatz zu Weizenmehl eine schwach rosa Farbe auf, war also schon rein äußerlich erkennbar. Die gleiche Färbung hatte ich schon bei der Anwendung von alkoholischer Salzsäure beobachtet. Die p_H-Stufen der titrierten Lösungen zeigten im allgemeinen keine großen Unterschiede. — Was mir besonders auffiel, war die Tatsache, daß ich bei der Titration des Filtrates eine Trübung durch ausfallende Eiweißstoffe erhielt. Da Sulfosalicylsäure als Fällungsreagenz für Proteine gilt, hätten eigentlich im Filtrat diese Stoffe fehlen müssen. Es kann sich hierbei um Eiweißstoffe handeln, die entweder mit alkoholischer Lösung von Sulfosalicylsäure nicht gefällt werden, oder um Stoffe, die zwar als Sulfosalicylsäureeiweißkomplex gefällt, doch durch Alkohol gelöst werden. Um zu ermitteln, welche Stoffe bei der Titration des Filtrates von Eierteigwaren mit Natronlauge eine Trübung hervorriefen, stellte ich Versuche an, die in der gleichen Weise wie bei Verwendung von n/25 alkoholischer Salzsäure durchgeführt wurden.

Tabelle 25.

Messungen der Wasserstoffionenkonzentration von Teigwaren und ihren Bestandteilen bei Anwendung m/10 alkoholischer Lösung von Sulfosalicylsäure.

Bezeichnung	% H_2O	p_H des Filtrates	20 ccm Filtrat verbr. n/10 NaOH	p_H der titrierten Lösung
Eiweiß	—	1,01	21,80	2,47
Eigelb	—	0,892	2,20	1,13
Ganzei	—	0,977	1,50	1,21
Eiware selbst hergest.	10,97	0,98	1,20	1,26
Eiware Handel	10,90	1,00	1,10	1,23
Wasserware selbst hergest.	10,51	0,98	2,95	1,50
Wasserware Handel	10,60	0,93	3,75	1,47

Nach Tabelle 25 blieb der bei Anwendung von alkoholischer Salzsäure nach der Titration beobachtete Unterschied zwischen reinem Hühner-

eiweiß und Eigelb bz. Ganzei bestehen; die p_H-Stufe des titrierten Filtrates von reinem Hühnereiweiß betrug 2,47, während bei Eigelb und Ganzei die Trübung bei einer Wasserstoffionenkonzentration von p_H 1,13 bzw. 1,21 erfolgte. Da bei Eierteigwaren die p_H-Stufe von 1,26 bzw. 1,23 gemessen wurde, dürfte die bei Zugabe von Natronlauge zum Filtrat auftretende Trübung wohl durch spezifische Stoffe des Eigelbes hervorgerufen werden, ähnlich wie bei Verwendung von alkoholischer Salzsäure.

Wasserware eigener Herstellung und des Handels zeigte im titrierten Filtrat die gleiche p_H-Stufe wie Weizenmehl (Tabelle 24). Da die untersuchten Wasserwaren zur Titration 3,75 bezw. 2,95 ccm n/10 Natronlauge benötigten — gegenüber Eiwaren, die 1,10 bzw. 1,20 ccm Lauge erforderten — stellte ich Versuche mit selbst bereiteten Eierteigwaren an, um Standardwerte für die Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren nach diesem Verfahren zu bekommen. Es wurden unter Verwendung je eines Mehles der Type 502 und 405 mit großer Sorgfalt Eiernudeln hergestellt, die folgenden Eigehalt aufwiesen :

1 Ganzei auf 500 g Mehl	1 Eigelb auf 500 g Mehl
2 „ „ „ „ „	2 „ „ „ „ „
3 „ „ „ „ „	3 „ „ „ „ „

Wie aus nachfolgender Tabelle 26 zu ersehen ist, herrscht bei den Ganzeiwaren trotz der Verschiedenheit der Mehltype weitestgehende Uebereinstimmung im Verbrauch an Natronlauge. Auch der Kochsalzgehalt scheint ohne Einfluß auf die Methode zu sein, da ein Kochsalzzusatz keine Veränänderung des Laugenverbrauches bedingte. Bei der Eigelbware sind gleich-

Tabelle 26.

Teigwaren eigener Herstellung + m/10 alkoholische Lösung von Sulfosalicylsäure.

Bezeichnung	% Trockensubstanz	20 ccm Filtrat verbr. ccm n/10 NaOH	p_H des titrierten Filtr.	Mehltype
1 Ganzei	89,36	1,48	1,23	Typ 502 ohne NaCl
2 „	88,82	1,03	1,24	„ „ „ „
3 „	89,00	0,68	1,21	„ „ „ „
1 „	87,30	1,50	1,26	„ 405 mit „
2 „	86,80	1,00	1,23	„ „ „ „
3 „	89,17	0,70	1,24	„ „ „ „
1 Eigelb	89,50	2,10	1,20	„ 502 ohne „
2 „	89,32	1,40	1,19	„ „ „ „
3 „	89,74	0,71	1,23	„ „ „ „
Lecithin 1%	89,67	3,00	1,49	„ „ „ „
„ 2%	89,46	2,75	1,47	„ „ „ „
Wasserware	89,50	2,95	1,50	„ „ „ „

falls gute Unterschiede im Verbrauch von Natronlauge bei verschiedenem Eigelbgehalt festzustellen. Auffallend ist der Mehrverbrauch an Natronlauge bei der nur unter Verwendung von Eigelb hergestellten Ware gegenüber der Ganzeiware. Die Eigelbwaren, die einen Zusatz von 1 oder 2 Eidottern auf 500 g Mehl erfahren haben, verbrauchen zur Titration mehr Lauge, als die Ganzeiwaren mit entsprechendem Eigehalt. Bei der Verwendung von 3 Eigelb bezw. 3 Ganzeiern auf 500 g Mehl ist der Laugenverbrauch jedoch in beiden Fällen der gleiche. Der Unterschied zwischen einer Teigware, die 3 Eigelb bezw. 3 Ganzei enthielt, ist demnach durch Titration des Filtrates bei dieser Methode nicht festzustellen.

Bei den von mir angestellten Messungen des Cholesteringehaltes nach H. Riffart und H. Keller (27) fand ich, daß in den allermeisten Fällen bei Eierteigwaren des Handels ein Eigehalt von 2,0—2,5 Ganzei auf 500 g Mehl festzustellen war. Der Unterschied im Laugenverbrauch des Filtrates zwischen einer Eigelb- oder Ganzeiware läßt bei diesen Eigehalten nach. Wie ich späterhin zeigen werde, wird bei der Herstellung von Eierteigware des Handels fast ausschließlich Ganzeimasse verwandt. Wo der nach H. Riffart und H. Keller (27) bestimmte Eigehalt einmal nicht mit meinem Titrationswert übereinstimmte, klärte ich durch Bestimmung der Lecithinphosphorsäure nach Tillmans-Riffart-Kühn (28) diese Unstimmigkeit. Ein Zusatz von Sojalecithin, wie er neuerdings in den Teigwarenfabriken zur Anwendung kommt, und durch seinen hohen Gehalt an Phytosterin einen Eigehalt vortäuschen könnte, zeigt keine wesentliche Verschiebung des Laugenverbrauches zur Eiware hin. Die Methode sprach also nicht auf den erfolgten Zusatz von Sojalecithin an.

Auffallend ist die Verschiedenheit im Laugenverbrauch bei selbst hergestellter Wasserware und Wasserware des Handels; bei Handelsware findet (Tabelle 25) ein Mehrverbrauch an Lauge statt. Da die Trocknung der selbst hergestellten Nudeln bei Zimmertemperatur an der Luft erfolgte, im Großbetrieb dagegen eine wesentlich höhere Temperatur zum Trocknen verwandt wird, dürften die Unterschiede im Laugenverbrauch wohl darauf zurückzuführen sein, daß bei Anwendung höherer Temperaturen bei dem Trockenprozeß der Handelsware eine Veränderung der Proteinstoffe eintritt, es könnte Koagulation des Eiweißes auftreten — oder sonst uns unbekannte Veränderungen hierfür maßgebend sein.

Die Untersuchungsergebnisse von Eierteigwaren des Handels nach der angegebenen Methode sind in Tabelle 27 zusammengestellt. Die Lecithinphosphorsäure wurde nach dem Verfahren von J. Tillmans, H. Riffart und A. Kühn (28) bestimmt. Die Ermittlung des Eigehaltes nach dem Titrationsverfahren geschah unter Zugrundelegung der Tabelle 26, und zwar wurden die Ergebnisse der Ganzeiwaren berücksichtigt. Diesen Resultaten sind die auf stufenphotometrischem Wege ermittelten Eigehalte nach H. Riffart und H. Keller (27) sowie die aus dem Aetherextrakt nach A. Juckenack (29) bestimmten Eigehalte gegenübergestellt.

Bis zu der in Tabelle 27 unter Nr. 13 aufgeführten Eierteigware stimmen die nach meinem Verfahren ermittelten Eigehalte recht gut mit den auf anderem Wege bestimmten Eigehalt überein. Es dürften sich stets geringe Schwankungen herausstellen, die allerdings bei jedem Verfahren zu

Tabelle 27.

Untersuchungen von Eierteigwaren des Handels.

Nr.	% Trockensubstanz	20 ccm Filtrat verbr. ccm n/10 NaOH	entspricht Eigehalt auf 500 g Mehl	Cholesterin nach Riffart-Keller (27) mg %	entspricht Eigehalt auf 500 g Mehl	Aether. Extr. in 100 g Trockensubstanz g	entspricht Eigehalt nach Juckenack	Lecithinphosphorsäure mg-% P_2O_5 i. Tr.	entspricht Eigehalt auf 500 g Mehl	% Typasche auf Trockensubstanz berechn.	künstlicher Farbstoff
1	89,70	1,15	2,0	118,8	2,5	2,8	2,5	—	—	0,506	—
2	89,90	1,20	2,0	93,7	2,0	2,3	2,0	—	—	—	—
3	88,80	2,45	—	35,6	0,3	0,9	0,3	—	—	—	+
4	87,40	0,90	2,2	117,7	2,5	2,7	2,5	—	—	0,551	—
5	91,00	1,00	2,2	98,4	2,1	2,3	2,0	—	—	—	—
6	87,87	1,00	2,0	99,33	2,1	2,3	2,0	—	—	—	—
7	89,00	1,10	2,0	90,94	1,8	2,2	1,8	—	—	0,562	—
8	87,80	3,30	—	31,8	0,2	0,9	0,3	—	—	—	+
9	88,60	1,20	2,0	93,7	2,0	2,3	2,0	—	—	—	—
10	89,10	1,27	1,8	93,7	2,0	2,2	1,8	—	—	0,568	—
11	88,60	1,40	1,3	65,86	1,2	2,0	1,7	—	—	—	—
12	88,59	1,20	1,9	90,74	2,0	2,0	2,0	—	—	—	—
13	89,70	1,05	2,1	118,8	2,5	2,7	2,4	—	—	0,534	—
14	88,50	0,90	2,3	145,8	3,8	3,0	2,8	85	2,2	0,890	—
15	88,70	1,00	2,2	137,9	3,3	3,0	2,8	85	2,2	0,884	—
16	90,60	1,20	2,0	137,9	3,3	3,0	2,8	82	2,0	0,891	—
17	88,50	1,00	2,2	152,5	4,0	4,0	4,0	92	2,0	0,900	—
18	89,10	1,50	1,2	137,8	3,5	2,7	2,2	57	1,25	0,910	—
19	90,10	1,10	2,1	152,9	4,0	2,7	2,2	84	2,1	0,887	—
20	89,00	1,20	1,9	90,94	1,8	2,2	1,8	78	1,9	0,500	—

beobachten sind. Eigelb dürfte wohl kaum bei den von mir untersuchten Eierteigwaren verwandt worden sein; Stichproben, die ich bei einigen Eierteigwaren nach dem Verfahren von Leone (34) anstellte, ergaben keinen Anhaltspunkt für die ausschließliche Verwendung von Eigelb. In den weitaus meisten Fällen dürfte Ganzeimasse Verwendung finden.

Die hohen nach dem stufenphotometrischen Verfahren ermittelten Cholesteringehalte der unter Nr. 14—19 in Tabelle 27 angeführten Eierteigwaren, deren hieraus bestimmter Eigehalt gar nicht mit meinen Werten übereinstimmte, ließen vermuten, daß hier ein Lecithinzusatz erfolgt war, der einen Mehrgehalt an Ei vortäuschen sollte. Allerdings konnte ich weder die von M. Daudert (26) beobachtete tiefe Braunfärbung des Aetherextraktes feststellen, noch löste sich der Aetherextrakt nach H. Riffart und H. Keller (27) bei der Behandlung mit Essigäther schlecht in diesem Lösungsmittel. Die Bestimmung der Lecithinphosphorsäure nach J. Tillmans, H. Riffart und A. Kühn (28) ergab Eiwerte, die sich mit meinen Bestimmungen vollkommen deckten. Ein Lecithinzusatz, der sich in der Erhöhung der Lecithinphosphorsäure bemerkbar gemacht hätte, war also nicht erfolgt. Eine Bestimmung des Steringehaltes bei einer Mehltype 563 und 812 ergab, daß Typ 563 55 mg-% und Typ 812 62 mg-% Sterin als Cholesterin berechnet in der Trockenmasse enthielt. Die außerordentlich hohen

Tabelle 28.
Untersuchungsergebnisse von Wasserwaren des Handels.

Nr.	% H_2O	% Trockensubstanz	20 ccm Filtrat verbr. ccm n/10 NaOH
1	10,51	89,49	3,80
2	10,60	89,40	3,60
3	11,00	89,00	4,10
4	10,91	89,09	3,80
5	11,00	89,00	3,80
6	10,50	89,50	3,75
7	11,00	89,00	3,65
8	10,25	89,75	3,75
9	10,20	89,89	3,60
10	11,82	88,18	3,50
11	11,31	88,69	3,00
12	10,85	89,15	3,30
13	10,57	89,43	3,50
14	10,30	89,70	3,20

Cholesteringehalte waren also auf die verwandte Mehltype zurückzuführen. Eine Bestimmung der Typasche bestätigte dieses Ergebnis. Bei den Teigwaren, die einen ungewöhnlich hohen Cholesteringehalt aufwiesen, war ein Mehl von höherem Ausmahlungsgrad verwandt worden als bei den Nudeln, deren Cholesterinmenge auf normale Eizusätze schließen ließ. Durch den hohen Steringehalt der neuerdings verwandten hochausgemahlenen Mehle wird also bei Eierteigwaren, falls eine Eibestimmung nach H. Riffart und H. Keller (27) durchgeführt wird, ein zu hoher Eigehalt vorgetäuscht. Bei Subtraktion des Mehlsteringehaltes von dem Gesamtsteringehalt der Eierteigwaren ergaben sich Werte, die dem von mir bestimmten Eigehalt entsprachen. Der mit dem hohen Cholesteringehalt gleichfalls häufig ansteigende Aetherextrakt erschwert die Ermittlung des Eigehaltes auf Grund des Aetherextraktes nach A. Juckenack (29), da ein Mehrgehalt an Ei vorgetäuscht wird. Als Eiware deklarierte Wasserwaren konnten lt. Tabelle 27 sofort durch den Laugenverbrauch ihres Filtrates erkannt werden.

Wie aus Tabelle 28 zu entnehmen ist, benötigt das Filtrat der Wasserware wesentlich mehr Natronlauge als das der Eiware. Die geringen Schwankungen dürften wohl auf die betr. Mehltype zurückzuführen sein. Aus der Anzahl der zur Titration des Filtrates benötigten ccm n/10 Lauge läßt sich ohne weiteres eine Unterscheidung zwischen Ei- oder Wasserware treffen.

Teilergebnisse.

1) Bei Anwendung von alkoholischer Sulfosalicylsäurelösung gibt der unterschiedliche Laugenverbrauch des Filtrates von Mehlen verschiedenen Ausmahlungsgrades die Möglichkeit, ungefähr die betr. Mehltype zu bestimmen.

2) Der Eigehalt einer Eierteigware läßt sich nach der angegebenen Methode mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen.

3) Eine direkte Unterscheidung zwischen Ei- oder Wasserware ist ebenfalls durch Bestimmung der zur Titration des Filtrates benötigten ccm n/10 Natronlauge möglich.

4) Das Verfahren von H. Riffart und H. Keller (27) zur stufenphotometrischen Bestimmung des Eigehaltes bei Eierteigwaren liefert bei solchen Teigwaren, die unter Verwendung von hoch ausgemahlenen Mehlen hergestellt wurden, hohe Cholesterinwerte, die einen zu hohen Eigehalt vortäuschen.

5) Das angegebene Verfahren ist auch durchführbar bei solchen Teigwaren, die einen Lecithinzusatz erfahren haben.

D. Zusammenfassung.

I.

In vorliegender Arbeit wurden zunächst die bisherigen Viscositätsmessungen bei Milch mittels des Viscosimeters von Höppler einer Nachprüfung unterzogen. Ausschlaggebend für die Viscosität der Milch sind die Milchbestandteile in ihrer Gesamtheit. Die bei einer bei 83° C pasteurisierten Milch auftretende Viscositätszunahme ist durch Veränderung der Eiweißkörper der Milch bedingt. Die Veränderungen der Viscosität bei Pasteurisierung von Einzelmilch entspricht nicht immer den Gesetzmäßigkeiten, die bei Versuchen an Mischmilch festgestellt wurden. Ein Wasserzusatz zur Milch bedingt eine Herabsetzung der Viscosität. Die durch Säuerung der Rohmilch hervorgerufenen Veränderungen der Viscosität sind in jedem einzelnen Fall von der Art der Säuerung abhängig.

II.

Die Viscositätsmessungen im Filtrate von wässerigen Mehl- oder Teigwarenauszügen lassen keine Rückschlüsse auf Mehltype oder Eigehalt der Teigware zu.

III.

Viscositätsmessungen im Filtrate von alkoholisch-salzsauren Mehl- oder Teigwarensuspensionen führten gleichfalls zu keiner Unterscheidungsmöglichkeit der Mehltype oder des Eigehaltes der Teigware.

IV.

Die durch die Eiweißstoffe nicht verbrauchte Salzsäuremenge läßt sich im Filtrate von alkoholisch-salzsauren Mehl- oder Teigwarenauszügen mittels n/10 Lauge erfassen, wobei das die Trübung bedingende Eiweiß als „Indikator" wirkt. Bei Verwendung von n/10 alkoholischer Salzsäure sind Rückschlüsse auf Mehltype bezw. Eigehalt bei Eierteigwaren möglich. Eine direkte Unterscheidung zwischen Ei- oder Wasserware kann durch den unterschiedlichen Laugenverbrauch getroffen werden.

V.

Bei Anwendung von m/10 Lösung von Sulfosalicylsäure in 96%igem Alkohol ist die Mehltype bezw. der Ausmahlungsgrad des Mehles durch Titration des Filtrates mittels n/10 Lauge ungefähr zu bestimmen.

VI.

Bei Eierteigwaren ist eine quantitative Bestimmung des Eigehaltes durch Titration des Filtrates einer alkoholisch-sulfosalicylsauren Ausschüttelung der Eierteigware möglich.

VII.

Bei Eierteigwaren, die unter Verwendung hoch ausgemahlener Mehle hergestellt werden, wird die Bestimmung des Cholesteringehaltes nach Riffart-Keller (27) ungenau; der mit dem Ausmahlungsgrad ansteigende Steringehalt täuscht einen Mehrgehalt an Ei bei der betr. Teigware vor.

VIII.

Das von mir ausgearbeitete Titrationsverfahren besitzt gegenüber den bisherigen Methoden zur Ermittlung des Eigehaltes in Eierteigwaren den Vorteil, daß es in kürzerer Zeit durchführbar ist, und auch verwendet werden kann bei Nudeln, die einen Lecithinzusatz erfahren haben, ohne daß hierbei ein Eigehalt vorgetäuscht wird.

Literaturverzeichnis.

(1) F. Soxhlet: Landwirtschaftliche Versuchsstation. 1876, **19**, 144,

(2) B. Kobler: Viscosität der Milch. Diss. Zürich 1908.

(3) A. Gutzeit: Ueber Viscosität der Milch. Milchzeitung. 1895, 745.

(4) R. Woll: Ref. Zentralblatt für Agrikulturchemie 1897 207.

(5) A. Steiner: Beiträge zur Kenntnis des Einflusses der Pasteurisierung auf die Beschaffenheit der Milch. Diss. Leipzig 1900.

(6) E. Cavazzani: Archiv di Fisiol. II. 5. Reazioni. Viscosimetr. del Latte. Ref. E. Oertel: Diss. Leipzig 1908.

(7) F. Lucius: Viscosität und Oberflächenspannung der Milch. Diss. Leipzig 1906.

(8) R. Maiocco: Il nuovo Ercolani. 1906, **15**, 290.
Ref. Deutsche Tierärztliche Wochenschrift. 1907.

(9) E. Oertel: Viscosität der Milch. Diss. Leipzig 1908.

(10) R. Ripan-Tiliciu. C. Dragulescu: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel. **72**, 121.

(11) E. Schrader: Pharmazeutische Zeitung. 1934, **53**, 54.

(12) A. Lüers u. Lötter: Sonderdruck aus Wochenschrift für Brauerei. 16. 2. 1935.

(13) F. Soxhlet: Münchener Medizinische Wochenschrift. 1891, 19/20.

(14) A. Weinlig: Forschungen auf dem Gebiete der Milchwirtschaft. 1922, **2**, 127/175.

(15) H. Lüers u. W. Ostwald: Kolloid. Zeitschrift. 1919, 25.

(16) A. Heiduschka u. F. Fichte: Kolloid. Zeitschrift. 1923, **29**, 193.

(17) K. Mohs: Chemiker-Zeitung. 1923, **47**, 889.

(18) K. Mohs: Chemiker-Zeitung. 1923, **47**, 920.

(19) H. Lüers u. M. Schwarz: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel. 1925. **49**, 45.

(20) J. L. St. John: Cereal chemistry. 1929, **6**, 400/410.
Ref. Zentralblatt. 1930, I, 452.

(21) A. H. Johnson: Cereal chemistry. 1931, **8**, 39/48.
Ref. Zentralblatt. 1931, I, 2405.

(22) Th. Ruemele: Ueber eine neue Methode zur Feststellung der Kleber- und Mehlqualität. Ref. Zentralblatt. 1931, II, 340.

(23) W. Reimann: Cereal chemistry. 1935, **11**, 299.
Ref. Zentralblatt. 1934, II, 860.

(24) G. Bayfield: Cereal chemistry. 1934, **11**, 637.
Ref. Zentralblatt. 1935, I, 1466.
(25) C. E. Rich: Cereal chemistry. 1935, 12.
Ref. Zentralblatt. 1935, II, 3992.
(26) M. Daudert: Neue quantitative Bestimmungen des Eigehaltes in Nudeln mit Hilfe eines Leitfähigkeitsabfalles. Diss. Ffm. 1937.
(27) H. Riffart u. H. Keller: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel. 1934, **68**, 113.
(28) J. Tillmans, H. Riffart u. A. Kühn: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel. 1930, **60**, 361.
(29) A. Juckenack u. R. Pasternack: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel. 1904, **8**, 94.
(30) Yusuda: Journal of biol. Chemistry. 1931, **92**, 303.
(31) H. Röttger: Lehrbuch der Nachrungsmittelchemie. Bln. 1926, 1, 231.
(32) L. Michaelis: Die Wasserstoffionenkonzentration. Bl. 1922, 54.
(33) J. Löb: Die Eiweißkörper. Bln. 1924.
(34) P. Leone: Annali chim. appl. **15**, 176.
Ref. Zentralblatt. 1925, II, 1818.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Institut für Nahrungsmittelchemie, Frankfurt a. M., auf Anregung des derzeitigen Leiters

Herrn Dr. phil. habil. R. Strohecker

begonnen und durchgeführt. Ich erlaube mir, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. R. Strohecker, sowie Herrn Dr. R. Vaubel für die jederzeit bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge und das rege Interesse, das sie stets meiner Arbeit entgegenbrachten, herzlichst zu danken.

Lebenslauf.

Geboren am 3. Juli 1909 zu Herzogenrath (Rhld.) als ältester Sohn des Kaufmanns Otto Heuser erlangte ich, Otto Heuser, Deutscher Reichsangehöriger, nach dem Besuche des Progymnasiums meiner Vaterstadt und des Realgymnasiums zu Aachen im März 1928 das Zeugnis der Reife am Städtischen Realgymnasium zu Aachen. Mein pharmazeutisches Vorexamen bestand ich nach 2jähriger Tätigkeit als Apothekerpraktikant im März 1930 mit „Sehr gut", und wandte mich nach 1jähriger Assistententätigkeit in der Löwenapotheke Aachen zum pharmazeutischen Studium nach Marburg, wo ich im April 1933 mein Staatsexamen mit „Sehr gut" ablegte. Ich arbeitete 2 Semester organisch präparativ am Pharmazeutisch-chemischen Institut zu Marburg und war hierauf 2 Jahre pl. Assistent am gleichen Institut, wo mir neben der Betreuung des quantitativ arbeitenden Semesters die Vorbereitung der großen Experimentalvorlesung zufiel. Im April 1936 wandte ich mich nach Frankfurt a. M., wo ich auf Veranlassung des derzeitigen Leiters des Universitätsinstituts für Nahrungsmittelchemie Herrn Dr. phil. habil. R. Strohecker vorliegende Arbeit begann.